

Ionenstrahlverstärktes Ätzen
für die 3D-Strukturierung
von Lithiumniobat

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Thomas Gischkat
geboren am 03.10.1980 in Gera

Gutachter:

1. Prof. Dr. Werner Wesch
Institut für Festkörperphysik
Friedrich-Schiller-Universität Jena
2. Prof. Dr. Stefan Nolte
Institut für Angewandte Physik
Friedrich-Schiller-Universität Jena
3. Prof. Dr. Wolfgang Bolse
Institut für Halbleiteroptik und Funktionelle Grenzflächen
Universität Stuttgart

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 5. Januar 2010
Tag der öffentlichen Verteidigung: 12. Januar 2010

*Gott gibt uns Nüsse,
aber er beißt sie nicht auf.*
-J. W. Goethe- [0]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Mikro- und Nanostrukturierung optischer Materialien	3
2.1.1	Mikro- und Nanostrukturen	3
2.1.2	Lithiumniobat	8
2.1.3	Mikrostrukturierungsverfahren von LiNbO_3	10
2.2	Ionen-Festkörper-Wechselwirkung	14
2.2.1	Energieverlust und Reichweite der Ionen	14
2.2.2	Defekterzeugungsmodelle für die nukleare WW	16
2.2.3	Defekterzeugungsmodelle für die elektronische WW	18
2.3	Ionenstrahlvertärktes Ätzen (IBEE)	20
3	Experimentelles	25
3.1	Ionenbestrahlung	25
3.2	Analysemethoden	26
3.2.1	Rutherford-Weitwinkelstreuung	26
3.2.2	in-situ Untersuchungen	28
3.2.3	TEM	29
3.3	Naßchemisches Ätzen	29
4	Ionenstrahlinduziertes Ätzen infolge nuklearer Energiedeponierung	31
4.1	Tiefenabhängigkeit	32
4.2	Fluenzabhängigkeit	35
4.2.1	Raumtemperatur- und Tieftemperaturbestrahlung	35
4.2.2	Bestrahlung bei 100 K	41
4.3	Thermisch induzierte Defektausheilung	42
4.3.1	Zeitabhängigkeit	42
4.3.2	Fluenzabhängigkeit	47
4.4	Ätzraten	49
4.5	Schlußfolgerungen	52
5	Ionenstrahlinduziertes Ätzen infolge elektronischer Energiedeponierung	54
5.1	Defektbildung	54
5.2	Ätzraten	56
5.3	Schlußfolgerungen	59
6	Laterale Strukturierung	61

6.1	Maskentechnologie	61
6.2	Beispiele	64
6.2.1	Strukturtiefen bis ca. $1\ \mu m$	64
6.2.2	Strukturen mit Tiefen bis einige Mikrometer	65
7	Herstellung dünner Membranen	69
7.1	Defektuntersuchungen	69
7.2	Ätzraten	72
7.3	Membrandicken und Schlitzbreiten	74
7.4	Anwendung	78
8	Herstellung komplexer optischer Systeme	80
8.1	3D-Strukturierung	80
8.2	Probleme	83
9	Zusammenfassung und Ausblick	84
	Literaturverzeichnis	89
A	Ausheilung von Defekten durch die RBS-Messung	97
A.1	Experimentelles Vorgehen	97
A.2	Berechnungsprozedur	100
A.3	Abhängigkeit der Ausheilung von der Ionenart	101
A.4	Korrigierte Schädenbildungskurven	103
	Danksagung	107
	Ehrenwörtliche Erklärung	109
	Lebenslauf	110

Kapitel 1

Einleitung

Die komplexe Wechselwirkung von mikro- und nanooptischen Elementen führt in Abhängigkeit von der Strukturgeometrie zu unterschiedlichsten interessanten Effekten, die die vollständige Kontrolle und Manipulation von Licht auf kleinstem Raum ermöglichen. Die bekanntesten Beispiele für solche Strukturen sind der photonische Kristall (PhC) sowie Metamaterialien (z.B. Effektive Medien, plasmonische Resonatoren). Werden Schichtsysteme oder photonische Kristalle speziell in elektrooptischen Kristallen hergestellt, ergeben sich ganz neuartige Anwendungen in der integrierten nichtlinearen Optik, wie zum Beispiel sehr kleine abstimmbare Filter oder optische Schalter. Bedingung für die Realisierung solcher optischen Bauelemente ist die Mikro- und Nanostrukturierung von Materialien mit sehr hohem elektrooptischem bzw. nichtlinear optischem Koeffizienten im Mikro- und Nanometerbereich. Materialien mit den geforderten optischen Eigenschaften sind zum Beispiel Lithiumniobat (LiNbO_3 , LNO) und Kaliumtitanylphosphat (KTiOPO_4 , KTP). Beide Materialien besitzen allerdings eine hohe chemische Resistenz, die die Mikro- und Nanostrukturierung vor große Probleme stellt. Der Schlüssel für die Realisierung der Bauelemente ist die Lösung der Strukturierungsprobleme.

Die untersuchten und angewendeten Ansätze für die Mikro- und Nanostrukturierung von LiNbO_3 sind Verfahren wie das Reaktive Ionenstrahlätzen (RIE) [1–11], Ionenstrahlätzen mit inerten und reaktiven Ionen (IBE, RIBE) [12], die direkte Strukturierung durch Sputtern mit dem Ionenfeinstrahl (FIB) [13–15] sowie das nasschemische Ätzen nach vorheriger Inversion der ferroelektrischen Domänen [16–31], Ionenaustausch mit Protonen [32–34] oder Ionenbestrahlung [35–39]. Der Möglichkeit zur gezielten Strukturierung von Lithiumniobat durch Laser-induzierte Mikroexplosionen mittels fokussiertem Laserstrahl (Laser-Ablation) wird ebenfalls untersucht [40–43].

Mit den genannten Methoden ist allerdings nur eine Strukturierung ausgehend von der Oberfläche möglich, so daß 3D-Strukturen hiermit nicht realisiert werden können, wie zum Beispiel Schichtsysteme in LiNbO_3 . Eine Ausnahme bilden zwar die Laser-Ablation [44] und die Inversion der ferroelektrischen Domänen [19], versprechen aber

aufgrund von ungenügender Strukturqualität sowie komplizierter Prozessierung zur Zeit keinen großen Erfolg. Eine in anderen Materialien erfolgreich eingesetzte Technik zur Herstellung dünner Schichten und Membranen ist das so genannte CIS-Verfahren (Crystal Ion Slicing) und *smart-cut*[®]-Verfahren [45, 46], welches auf LiNbO₃ übertragen wurde [47–58]. Durch die Implantation von energiereichen He-Ionen wird eine vergrabene defektreiche Opferschicht erzeugt. Die implantierten He-Ionen bilden dabei Gasblasen, wodurch Spannungen in dieser Schicht induziert werden. Diese defektreichen und verspannten Bereiche besitzen in einer Säurelösung (LiNbO₃: Fluorsäure, HF) eine stark erhöhte Löslichkeit [56], welche durch eine nachträgliche Kurzzeitausheilung (z.B: 30 s bei 300°) infolge des Wachsens der Blasen deutlich erhöht wird [48]. Durch einen nachfolgende Ätzprozess können mit dieser Technik großflächige und freistehende LiNbO₃-Membranen mit Dicken zwischen 2.3 μm und 10 μm hergestellt werden. Für kleinere Dicken (z.B. 600 nm) führen diese Spannungen allerdings zum Abplatzen der implantierten Schicht, so daß ein Bonding-Zwischenschritt zur Stabilisierung der Membran nötig ist [57].

In der vorliegenden Arbeit wird der Ansatz der Erhöhung der nasschemischen Ätzrate infolge der Bestrahlung mit energiereichen Ionen (Ion Beam Enhanced Etching, IBEE) zur Strukturierung von LiNbO₃ verfolgt, da diese Methode sehr Erfolg versprechend für die Realisierung von Mikro- und Nanostrukturen ist. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, auf dieser Basis in Kombination mit der CIS-Technik die Grundlage einer Strukturierungstechnik für die Realisierung von dreidimensionalen Mikro- und Nanostrukturen (z.B.: Schichtsysteme und photonische Kristalle) in LiNbO₃ mit hoher optischer Qualität zu bilden und an ausgewählten Beispielen zu demonstrieren.

Voraussetzungen für den Erfolg solch einer Strukturierungstechnik sind in erster Linie das Verständnis der Defektbildung unter Ionenbestrahlung sowie die strahlungsinduzierten Strukturänderungen im Kristall und die damit verbundene Änderung der chemischen Resistenz. Hierfür wurde die Defektbildung in Abhängigkeit von der Ionenmasse, der Ionenenergie und der Bestrahlungstemperatur untersucht. Thermisch induzierte Einflüsse und Effekte auf die Strahlenschädigung, wie sie in Zwischenschritten bei der komplexen Prozessierung auftreten können, müssen bekannt sein und wurden mittels nachträglicher Temperaturbehandlung studiert.

Für die Herstellung von Membranen und Schlitzen wurde die Lage der defektreichen Bereiche in Abhängigkeit von der Ionenfluenz und Ionenenergie untersucht. Zum Verständnis und zur Kontrolle der Gasblasenbildung wurde der Einfluß der Bestrahlungstemperatur ermittelt. Neben der Verwendung von H- und He-Ionen für Bestrahlung wurden auch schwerere Ionensorten (Li, Ar) als Alternativen für den Bestrahlungsprozeß verwendet. Die resultierenden Membran- und Schlitzbreiten wurden in Abhängigkeit von Ionenart, -fluenz und -energie sowie nach thermischer Behandlung bestimmt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Mikro- und Nanostrukturierung optischer Materialien

2.1.1 Mikro- und Nanostrukturen

Mikro- und Nanostrukturen spielen in der modernen Optik eine sehr bedeutende Rolle, da mit ihnen das Licht auf kleinstem Raum geführt, gesteuert und manipuliert werden kann. Dies ermöglicht eine Vielzahl von Anwendungen, wie dielektrische Spiegel und Filter, diffraktive Elemente, Wellenleiter, Modulatoren, photonische Kristalle (PhC) sowie Metamaterialien (z.B.: effektive Medien und plasmonische Resonatoren). Einige Beispiele für interessante Mikro- und Nanostrukturen in LiNbO_3 sind in Abb. 2.1 gezeigt.



Abb. 2.1: Beispiele für optische Strukturen sind zum Beispiel Rippenwellenleiter a), Gitter als effektive Medien b) oder Schichtsysteme als Spiegel oder Filter c).

In Abb. 2.1a ist schematisch die Struktur eines Rippenwellenleiters gezeigt. Besonderheit ist, daß die Modenverteilung des Lichtes innerhalb der Rippe lokalisiert ist, wodurch eine stärkere laterale Lichtführung erzielt wird gegenüber vergrabenen Wellenleitern. Damit die Dämpfungsverluste minimal sind, müssen allerdings die Strukturflächen eine sehr geringe Rauheit aufweisen. Die vertikale Lichtführung wird erreicht, indem die Brechzahl innerhalb der Rippe gegenüber dem Substrat erhöht ist. Durch zusätzliches Aufbringen von Elektroden an den Seitenwänden lassen sich aufgrund der elektrooptischen Eigenschaften von LiNbO_3 die optischen Eigenschaften des Wellenleiters gezielt steuern. Für einen optimalen Felddurchsatz sind nahezu senkrechte Wände erforderlich [59]. Die Abmessungen solcher Rippenwellenleiter betragen einige Mikro-

meter.

Eine wesentlich kompliziertere Struktur ist in Abb.2.1b dargestellt. Gitter mit sehr kleinen lateralen Abmessungen (Periode: 400 nm, Höhe: 2 μm) wirken auf Licht wie ein homogenes Material mit einem effektiven Brechungsindex, dessen Größe durch die genaue Strukturgeometrie (Stegbreite und Periode) und den Brechungsindex des Substrates bestimmt ist. Neben einem hohen erforderlichen Aspektverhältnis der Strukturen werden aufgrund der kleinen lateralen Abmessungen des Gitters hohe Anforderungen an die Maskentechnologie gestellt.

Eine Struktur, die mittels weiterentwickelten CIS-Verfahrens realisiert werden könnte, ist in Abb.2.1c skizziert. Durch die Stapelung mehrerer Luftschlitze und Membranen aus LiNbO_3 erhält man einen Bragg-Filter. Mit Membrandicken und Schlitzbreiten von wenigen hundert Nanometern wirkt die Struktur als hocheffizienter Spiegel oder als Filter für eine bestimmte Wellenlänge, die durch die Schlitz- und Membranbreiten gegeben ist. Unter Ausnutzung des piezoelektrischen Effektes lassen sich die Dicken des Schichtsystems und somit der Filter bzw. Spiegel gezielt steuern. Dies wird über entsprechend angebrachte Elektroden erreicht, an denen eine Spannung angelegt wird.

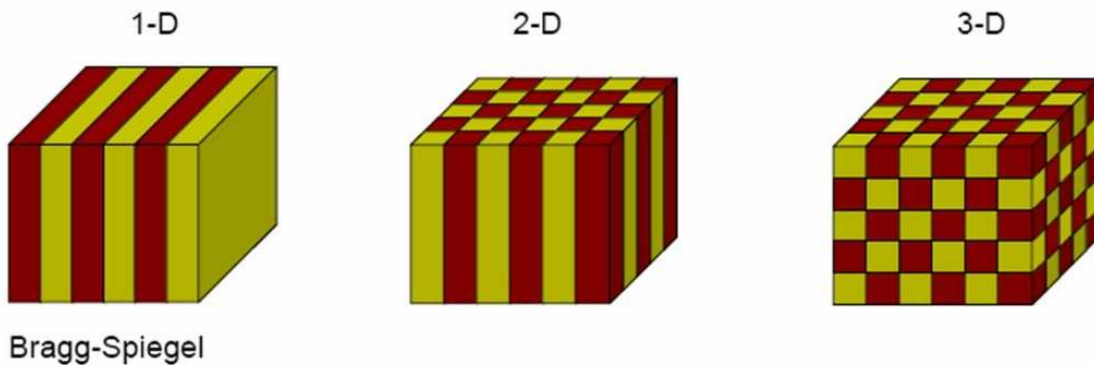


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines 1-dimensionalen, 2-dimensionalen und 3-dimensionalen Photonischen Kristalls. Die unterschiedlichen Farben bedeuten dabei unterschiedliche Dielektrika [60].

Der Bragg-Filter ist ein einfaches Beispiel für einen eindimensionalen photonischen Kristall, der seine optische Wirkung über die eindimensionale periodische Anordnung der unterschiedlichen Dielektrika (hier LiNbO_3 und Luft) erhält. Eine periodische Anordnung in zwei oder in alle drei Raumrichtungen, wie dies in Abb.2.2 gezeigt ist, läßt einen 2D- bzw. 3D-photonischen Kristall entstehen [60].

Die Periodizität der dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{r}) = \epsilon(\vec{r} + \vec{R})$ hat auf Licht eine analoge Wirkung wie das periodische Coulomb-Potential $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$ der Atome im Festkörper auf die Elektronen (mit \vec{R} als Gittervektor). Analog läßt sich eine Einheitszelle und eine Brillouin-Zone finden, in der der gesamte photonische Kristall mathematisch beschrieben werden kann. Dies ermöglicht die Verwendung der gleichen Lösungsansätze, die letztendlich zu ähnlichen Lösungen wie in der Festkörperphysik

führen.

Photonische Kristalle besitzen eine zum Festkörper vergleichbare Bandstruktur, die alle möglichen periodischen, elektromagnetischen Zustände im PhC beschreibt [60]. Dem Leitungs- sowie dem Valenzband im Festkörper entsprechen im photonischen Kristall das Luftband bzw. das dielektrische Band. Für elektromagnetische Zustände (Energie und Wellenzahlvektor) innerhalb des Luftbandes ist die Feldverteilung des Lichtes größtenteils im Medium mit geringerer Brechzahl lokalisiert. Gehört der elektromagnetische Zustand dem dielektrischen Band an, ist die Feldverteilung hauptsächlich im Bereich des Mediums mit höherer Brechzahl lokalisiert. Unter bestimmten Voraussetzungen (geometrische Abmessungen, genügend hoher Brechzahlkontrast) bildet sich zwischen Luftband und dielektrischem Band eine Bandlücke aus. Ist im dreidimensionalen photonischen Kristall die Bandlücke für beide Polarisationsrichtungen des Lichtes über alle drei Raumrichtungen erstreckt, so spricht man von einer vollständigen photonischen Bandlücke. Dies bedeutet, daß Licht, dessen elektromagnetischer Zustand sich in der Bandlücke befindet, innerhalb des photonischen Kristalls nicht ausbreitungsfähig ist.

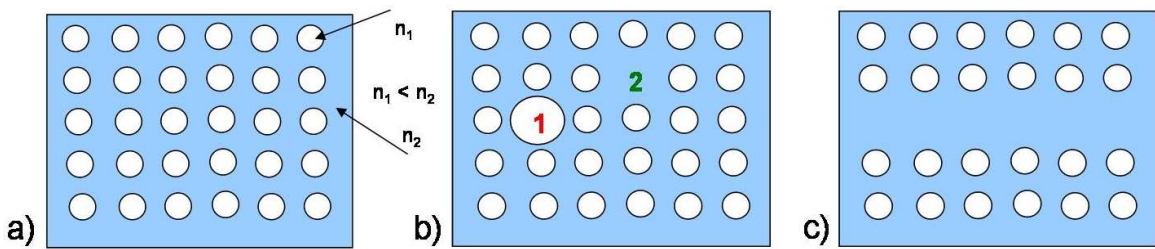


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines 2-dimensionalen photonischen Kristalls ohne Defekte a), mit Punktdefekten (1: dielektrischer Defekt; 2: Luftdefekt) b) und mit Liniendefekt c).

In Analogie zum Festkörper lassen sich Defekte in den photonischen Kristall einbringen, wodurch die photonische Bandstruktur gesteuert und beeinflusst werden kann [60, 61]. Abb.2.3a zeigt schematisch einen perfekten zweidimensionalen photonischen Kristall in der Draufsicht, der aus zwei Dielektrika mit den Brechzahlen n_1 und n_2 besteht (z.B.: $n_1 < n_2$). Solch eine Struktur ist zum Beispiel möglich, indem das Dielektrikum (n_2) mittels geeignetem Strukturierungsverfahren mit Luftlöchern ($n_1 \approx 1$) versehen wird. Die Veränderung des Durchmessers eines einzelnen Loches erzeugt einen Punktdefekt im photonischen Kristall, wie dies in Abb.2.3b zu sehen ist. Ist ein Lochdurchmesser größer als die der anderen Löcher, handelt es sich um einen dielektrischen Defekt. Hierdurch wird ein elektromagnetischer Zustand aus dem dielektrischen Band in die Bandlücke gehoben und entspricht im Festkörper dem Donatorniveau. Ist ein Loch im Durchmesser kleiner als die "normalen" Löcher, spricht man von einem Luftdefekt. Dieser Defekt entspricht im Festkörper dem Akzeptorniveau, bei dem ein elektromagnetischer Zustand vom Luftband in Bandlücke geschoben wird. Die Feldverteilungen

der Defekte sind nur am Defekt selbst lokalisiert und fallen exponentiell in den photonischen Kristall hinein ab, da diese elektromagnetischen Zustände im perfekten Kristall nicht ausbreitungsfähig sind.

In Abb.2.3c wurden durch das Weglassen einer ganzen Lochreihe mehrere Punktdefekte erzeugt, die im photonischen Kristall einen Liniendefekt bilden. Als Resultat entstehen im Grenzfall statt einzelner Zustände ganze Defektbänder im Bänderschema. Diese Defektbänder ermöglichen die Ausbreitung von Licht entlang des Liniendefektes. Auf diese Weise kann ein so genannter Defektwellenleiter konstruiert werden, dessen Wellenleitermoden den Defektbändern entsprechen. Mit einem derartigen Wellenleiter kann das Licht der Wellenleitermoden mit einem entsprechend designten Liniendefekt sogar um die Ecke geführt werden, wenn der elektromagnetische Zustand innerhalb der Bandlücke liegt und somit eine Ausbreitung im photonischen Kristall nicht erlaubt ist [62].

In einem dreidimensionalen PhC mit vollständiger Bandlücke ermöglicht ein Liniendefekt die vollständige Kontrolle der räumlichen Ausbreitung von Licht auf kleinsten Raum. Eine Realisierung derartiger 3D-Strukturen ist daher von großem Interesse, allerdings technisch sehr schwierig zu realisieren. Ansätze für die Realisierung von dreidimensionalen photonischen Kristallen bieten zum Beispiel Selbstorganisationsprozesse von Nanokügelchen [63,64].

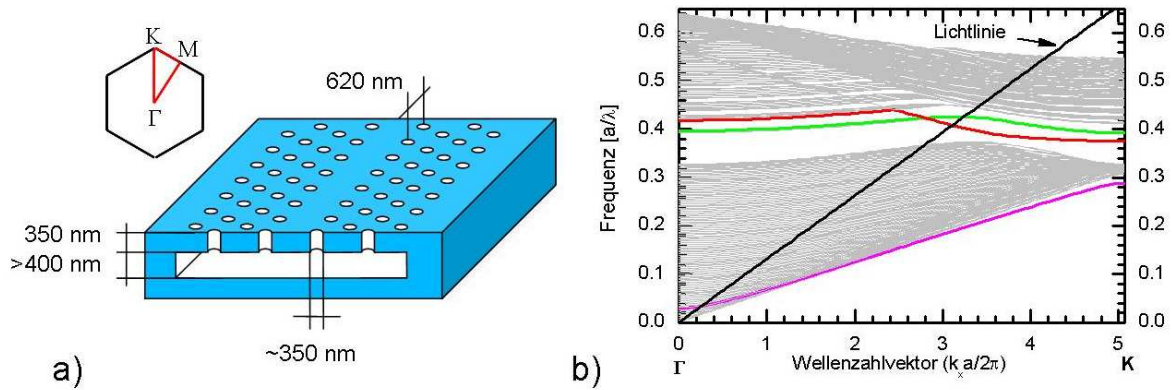


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines $2\frac{1}{2}$ -dimensionalen photonischen Kristalls mit Defektwellenleiter in einer Membran a) sowie die unter Verwendung von LiNbO_3 als Substratmaterial und den angegebenen Abmessungen berechnete Bandstruktur für einen W1-Defektwellenleiter b) [68]. Dabei steht W1 für die Anzahl der weggelassenen Lochreihen (in diesem Fall: 1), die den Defektwellenleiter bilden.

Die meisten Arbeiten in der aktuellen Forschung befassen sich mit der Realisierung und Vermessung der optischen Eigenschaften von so genannten planaren photonischen Kristallen (photonic crystal slab, $2\frac{1}{2}$ -D-PhC) [62, 65–67]. Hier wird ein zweidimensionaler photonischer Kristall in einen Schichtwellenleiter eingebettet, wodurch die vertikale Führung des Lichtes durch Totalreflexion erzielt wird. Solche Strukturen wurden

beispielsweise bereits in Materialien wie GaAs oder Si [65, 66] sowie in Niobpentoxid (Nb_2O_5), Tantalpentoxid (Ta_2O_5), Titandioxid (TiO_2), Siliziumnitrid (Si_3N_4) [62] oder SiO_2 [67] hergestellt.

In Lithiumniobat konnten ebenfalls schon die ersten $2\frac{1}{2}\text{D}$ photonischen Kristalle mittels Ionenfeinstrahl (FIB) und Elektronenstrahl (zur Inversion der ferroelektrischen Domänen) realisiert und optisch vermessen werden [13, 15, 28, 67]. Allerdings zeigten die Löcher strukturierungsbedingt schräge Wände, die eine negative Auswirkung auf die Eigenschaften des photonischen Kristalls haben [61]. Der Schichtwellenleiter wurde durch eine Erhöhung der Brechzahl infolge eines Ionenaustausches mit Protonen bzw. über eine He-Implantation erzielt. Der geringe Brechzahlkontrast zwischen Schichtwellenleiter und Substrat hat zur Folge, daß die Löcher wesentlich tiefer in das Material hinein strukturiert werden müssen als im Vergleich zu der Verwendung einer Membran als Schichtwellenleiter. Außerdem bewirkt der wesentlich höhere Brechzahlkontrast (im Falle der Membran) eine deutlich stärkere vertikale Lichtführung, wodurch die Abstrahlung aus dem Schichtwellenleiter wesentlich geringer ist. Aufgrund fehlender geeigneter Strukturierungstechniken konnte solch ein 2D photonischer Kristall, der zudem noch senkrechte Wände aufweist, in einer LiNbO_3 -Membran bislang noch nicht realisiert werden.

In Abb.2.4a ist ein $2\frac{1}{2}\text{D}$ -PhC mit Defektwellenleiter in LiNbO_3 schematisch dargestellt. Die hexagonal angeordneten Löcher haben einen Durchmesser von 350 nm mit einer Periode von 620 nm. Die Membran hat eine Dicke von 350 nm. Der darunter liegende Luftschlitz sollte eine Breite von mindestens 400 nm aufweisen. Die mit diesen Abmessungen berechnete Bandstruktur für einen W1-Defektwellenleiter ist in Abb.2.4b dargestellt [68], wobei sich *W1* auf die Anzahl der weggelassenen Lochreihen bezieht (hier: 1). Die grauen Linien, welche die Blochmoden im Kristall darstellen, bilden das Luftband und das dielektrische Band. Die beiden großen zusammenhängenden Bereiche sind durch einen weißen Bereich getrennt, der eine Bandlücke verdeutlicht. Die grüne und die rote Linie sind die Wellenleitermoden des Defektwellenleiters. Die lila Linie ist die indexgeführte Mode des Defektwellenleiters. Oberhalb der eingezeichneten Lichtlinie (schwarze Linie) ist der Brechzahlkontrast zwischen Schichtwellenleiter und Substrat zu gering für Totalreflexion, so daß eine vertikale Lichtführung nicht mehr gegeben ist. Aus diesem Grund sind nur die Wellenleitermoden interessant, die unterhalb der Lichtlinie verlaufen. Je größer der Brechzahlkontrast ist, desto größer ist der Anstieg der Lichtlinie, wodurch der Bereich unterhalb der Lichtlinie für eine Membran als Schichtwellenleiter maximal ist.

2.1.2 Lithiumniobat

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein farbloser Kristall, welcher nicht in der Natur vorkommt. Unterhalb der Curie-Temperatur von 1200°C ist es ferroelektrisch und mit einer Bandlücke von ca. 4 eV zählt es zu den Isolatoren. Das Material ist für die integrierte nichtlineare Optik sehr interessant, da es neben dem großen Transparenzbereich, der von 320 nm bis zu $5.6\text{ }\mu\text{m}$ reicht, eine Vielzahl von wichtigen optischen Eigenschaften besitzt [69]. Hierzu zählen zum Beispiel die großen elektrooptischen, nichtlinear optischen, piezoelektrischen, pyroelektrischen und piezooptischen Koeffizienten. Diese Eigenschaften führen zu interessanten optischen Effekten (z.B.: Frequenzverdopplung zur Erzeugung der zweiten Harmonischen) und ermöglichen die Realisierung von neuartigen nichtlinear optischen Bauelementen aus mikro- und nanostrukturiertem LiNbO_3 (vgl. Abschn.2.2.1). Zudem ist ein weiterer Vorteil hinsichtlich schädlicher Umwelteinflüsse die hohe chemische Resistenz von Lithiumniobat, die aber gleichzeitig ein großes Problem für die Strukturierung dieses Materials darstellt.

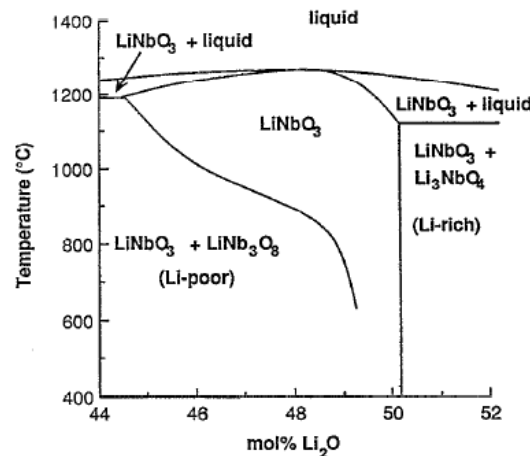


Abb. 2.5: Phasendiagramm für das System Li_2O - Nb_2O_5 [69].

Die Züchtung des LiNbO_3 -Kristalls erfolgt nach dem Czochralski-Verfahren, bei dem der LiNbO_3 -Kristall aus einer Schmelze von Li_2O und Nb_2O_5 mit einem Verhältnis von ~ 1 gezogen wird [69]. Bei einem Li-Anteil von 48.25% erhält man so genanntes kongruentes LiNbO_3 . In Abb.2.5 ist das Phasendiagramm für das System aus Li_2O und Nb_2O_5 dargestellt. Reines LiNbO_3 existiert unterhalb von Temperaturen von 800°C nur in einem schmalen Bereich des Phasendiagramms. Ist der Li-Anteil im Kristall unter 49% bzw. oberhalb von ca. 50% bilden sich im Substrat Kristallite aus, die die physikalischen und optischen Eigenschaften beeinflussen [70, 71].

Die hexagonale Einheitszelle von LiNbO_3 ist in Abb.2.6 für die x- und z-Richtung dargestellt. Dabei fallen die x- bzw. die z-Richtung mit den Gittervektoren a bzw. c des

Kristallsystems zusammen. Die y-Richtung ist so gewählt, daß ein rechtshändiges Koordinatensystem entsteht. Der Kristall ist aus Sauerstoffoktaedern aufgebaut, die entlang der z-Richtung aufgereiht sind. Die Zentren der Oktaeder sind abwechselnd mit Li, Nb und einer Oktaederlücke (freier Oktaederplatz V_i) besetzt [37, 69, 72]. Im Gegensatz zur Betrachtung in x-Richtung (rote Kreise in Abb.2.6) sind die Oktaederlücken in z-Richtung nicht zu sehen, da diese durch regulär besetzte Gitterplätze abgeschattet werden.

In Tab.2.1 sind die wichtigsten Eigenschaften von LiNbO_3 zusammengefaßt. Näheres zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften kann in [69, 72–77] nachgelesen werden.

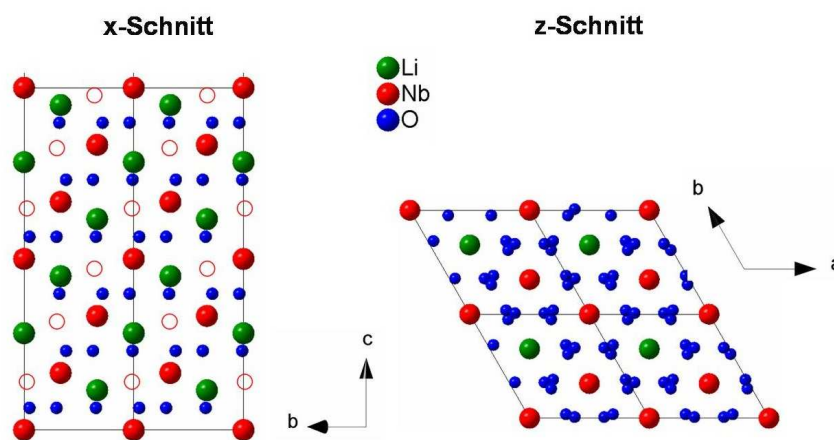


Abb. 2.6: LiNbO_3 -Kristallstruktur in x- bzw. z-Richtung. In x-Richtung sind die freien Oktaederlücken durch rote Kreise gekennzeichnet.

KRISTALLSTRUKTUR	
Raumgruppe	R 3 c trigonal
Einheitszelle	hexagonal: $a_H = 5.1483 \text{ \AA}$, $c_H = 13.863 \text{ \AA}$ rhomboedrisch: $a_R = 5.4944 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 55^\circ$
Dichte	4.64 g cm^{-3}
Härte	5 (Mohs)
OPTISCHE EIGENSCHAFTEN	
Transparenzbereich	$0.32 - 5.6 \text{ \mu m}$
Brechzahl	$(\lambda = 633 \text{ nm}) n_o = 2.29, n_e = 2.20$

Tab. 2.1: Eigenschaften von LiNbO_3 [37, 74].

2.1.3 Mikrostrukturierungsverfahren von LiNbO_3

Damit die neuartigen optisch nichtlinearen Bauelemente auf Basis von LiNbO_3 hergestellt werden können, muß dieses Material mikro- und nanostrukturiert werden. Aufgrund seiner hohen chemischen Resistenz sind Standardätzverfahren nicht anwendbar. Deshalb werden eine Reihe von alternativen Techniken, mit denen es möglich ist, Lithuimniobat zu strukturieren, untersucht und erforscht. Aufgrund der späteren Anwendung in der integrierten Optik sind an die Verfahren und Strukturen hohe Anforderungen gestellt. Hierzu gehören vor allem geringe Oberflächenrauheiten, damit auftretende Streuverluste des Lichtes an den Grenzflächen minimal sind. Um bestimmte Effekte (z.B.: Realisierung einer photonischen Bandlücke in einem PhC) auszunutzen, müssen Strukturgrößen bis in den Bereich von 100 nm realisierbar sein. Gleichzeitig muß ein hohes Aspektverhältnis sowie die Realisierung von nahezu senkrechten Strukturwänden bei den Strukturierungsverfahren gegeben sein, um die optimale Funktionalität der optischen Anwendungen zu gewährleisten [59, 61]. Zudem muß die Strukturierungstechnik durch einen geringen Zeitaufwand sowie die Möglichkeit zur Strukturierung großer Flächen gekennzeichnet sein, wenn die Anwendungen nicht nur dem akademischen Zweck dienen sollen.

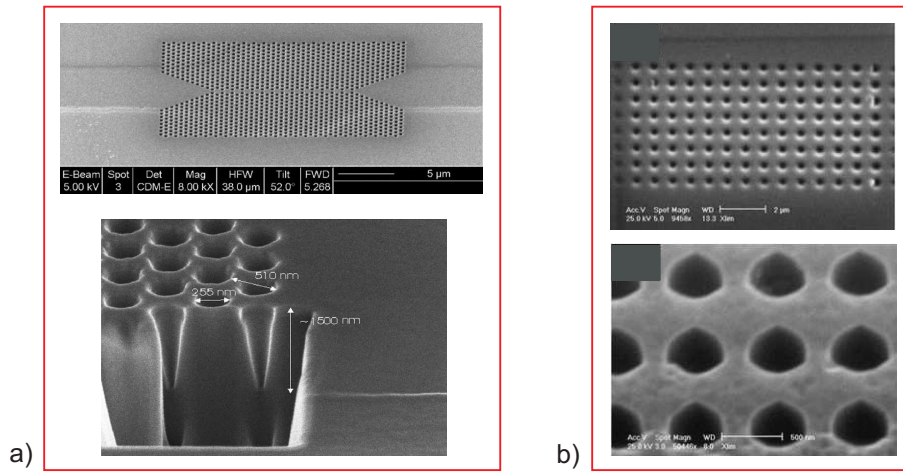


Abb. 2.7: In LiNbO_3 hergestellte photonische Kristallstrukturen mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) [15] a) und mittels naßchemischen Ätzen nach Inversion der ferroelektrischen Domänen [28] b).

Zu den Verfahren, die aktuell zur Strukturierung von LiNbO_3 untersucht und weiterentwickelt werden, zählen unter anderem die Trockenätzverfahren wie Reaktives Ionenätzen (RIE) [1, 7, 8, 10, 11], Ionenstrahlätzen mit chemisch reaktiven oder inerten Ionen (RIBE bzw. IBE) [12] sowie die Strukturierung mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) [14, 15]. Bei dem Strukturierungsverfahren mittels FIB handelt es sich um ein maskenloses Verfahren, bei dem die Strukturen direkt durch das Abtragen des Materials (Sputtern) in das Substrat geschrieben werden. Die realisierbaren lateralen Abmessungen liegen bei dieser Technik im nm-Bereich. Von Nachteil ist, daß große

strukturierte Flächen aufgrund des zeitaufwendigen Schreibprozesses praktisch nicht realisierbar sind. Wie in Abb.2.7a zu sehen ist, zeigen die Strukturwände eine geringe Kantensteilheit. Dies liegt an der Ablagerung von abgesputtertem Material an den Strukturwänden (Redeposition) beim Abtrag aus großen Strukturtiefen.

Im Gegensatz zum FIB handelt es sich bei den anderen Trockenätzverfahren um Techniken, bei denen das Material großflächig abgetragen wird. Bei IBE/RIBE werden die Substrate einem breiten gerichteten Ionenstrahl (z.B: Ar/CHF₃) und bei RIE einem Plasma aus reaktiven Gasen (z.B.: C₃F₈/Ar, CF₄/CHF₃) ausgesetzt. Für die Herstellung von lateralen Strukturen wird daher eine Maske benötigt, um selektiv Bereiche des LiNbO₃-Kristalls herauszulösen. Während des Ätzprozesses degradieren die Masken, so daß nur ein sehr schlechtes Aspektverhältnis und keine senkrechten Strukturwände erzielt werden können.

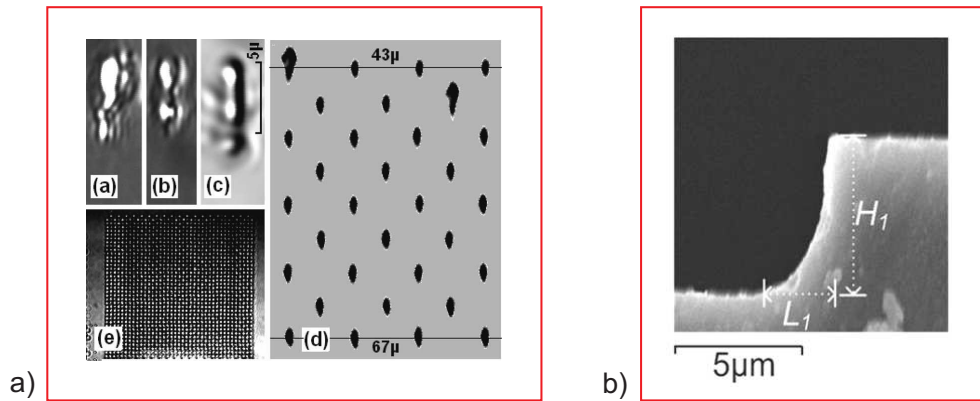


Abb. 2.8: Mittels fokussiertem Laserstrahl strukturiertes LiNbO₃ [44] a) sowie die Strukturkante von LiNbO₃ nach Protonenaustausch und naßchemischen Ätzen [34] b).

Neben Trockenätzverfahren werden auch naßchemische Ätzverfahren für die Strukturierung von LiNbO₃ angewendet. Zum Beispiel wird ausgenutzt, daß die Oberflächen der nur in z-Richtung orientierbaren ferroelektrischen Domänen eine unterschiedliche Ätzrate in einer HF/HNO₃-Lösung aufweisen. Während die $-z$ -Oberfläche einen deutlichen Materialabtrag in der Säurelösung zeigt, wird die Oberfläche der $+z$ -Richtung nicht angegriffen. Durch gezieltes Polen der ferroelektrischen Domänen mittels elektrischer Felder, UV-Licht sowie mittels Elektronenstrahl lassen sich laterale Mikro- und Nanostrukturen realisieren [21, 26, 28–31]. Abb.2.7b zeigt eine photonische Kristallstruktur, die mittels gezielter Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen und nachträglichem naßchemischen Ätzen hergestellt wurde. Die geätzten Löcher sind allerdings nicht rund, sondern eckig. Ursache hierfür sind die Domänenwände, deren Verlauf nach dem Polen an die hexagonale Kristallstruktur gebunden ist. Dieser Effekt kommt besonders bei kleinen Strukturgrößen zum Tragen.

Weiterhin wird für die Untersuchungen zur Strukturierung von Lithiumniobat ausgenutzt, daß die chemische Resistenz durch bestimmte Vorbehandlungen verringert wer-

den kann. Dies ist zum Beispiel durch den sogenannten Protonenaustausch in heißer Benzoessäure möglich, bei dem die Li-Atome des Kristalls gegen eindiffundierende H-Ionen ausgetauscht werden, wobei nur in x-Richtung ein genügend großer Diffusionsgrad existiert. Als Konsequenz besitzen die protonenausgetauschten Bereiche in einer Fluorsäure-Lösung (Flußsäure, HF) eine deutlich erhöhte Ätzrate gegenüber dem unausgetauschten Kristall [32–34]. Die Bindung der Strukturform an das Diffusionsprofil läßt allerdings nur geringe Kantensteilheiten der Strukturwände zu, wie dies in Abb.2.8b zu sehen ist.

Für die Herstellung von dünnen Membranen sowie 3D-Strukturen aus LiNbO_3 sind die aufgeführten Trockenätzverfahren und naßchemischen Verfahren nicht geeignet, da hiermit nur eine Strukturierung von der Oberfläche ausgehend möglich ist. Eine Ausnahme bildet zwar eine weiterentwickelte Technik der Domäneninversion [19], allerdings ist ein komplizierter *bonding*-Zwischenschritt für die dreidimensionale Strukturierung nötig.

Eine ganz andere Methode zur Strukturierung von LiNbO_3 ist die Verwendung eines fokussierten Laserstrahls, bei dem das Material durch Laser-induzierte Mikroexplosionen (*Laser-Ablation*) abgetragen wird [40, 42, 43]. Hiermit ist es sogar möglich, im Substrat vergrabene Strukturen herzustellen, wie dies in Abb.2.8a am Beispiel einer 3D-photonischen Kristallstruktur zu sehen ist [44]. Allerdings ist die realisierbare Strukturgröße und Strukturqualität bislang nicht ausreichend für weitreichende Anwendungen.

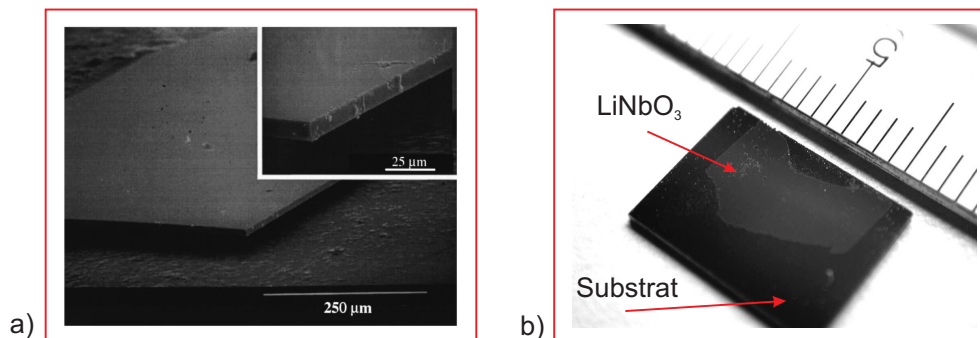


Abb. 2.9: Mittels CIS-Verfahren hergestellte freistehende LiNbO_3 -Membran mit einer Dicke von $10\ \mu\text{m}$ [47] a) und ein dünner LiNbO_3 -Film mit einer Dicke von ca. $680\ \text{nm}$, der auf ein Substrat gebondet ist [51] b).

Für die Herstellung von großflächigen und freistehenden Membranen aus diversen Materialien (z.B.: Metalloxide wie YIG [45]) wird das so genannte Crystal Ion Slicing (CIS) standardmäßig angewandt. Dieses Verfahren wurde auf LiNbO_3 erfolgreich übertragen, wodurch LiNbO_3 -Membranen mit Dicken größer als $2\ \mu\text{m}$ problemlos hergestellt werden konnten [47–49, 53]. Die Methode basiert auf der Bestrahlung bei Raumtemperatur mit energiereichen H- oder He-Ionen und großer Fluenz (z.B. $10\ \mu\text{m-LiNbO}_3$ -

Membran: Energie: 10 MeV He, Fluenz $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$), wodurch eine tief vergrabene geschädigte Schicht (Opferschicht) erzeugt wird. Aufgrund der großen Anzahl an implantierten Ionen bilden sich Gasblasen in der implantierten Schicht [54,124], die starke Verspannungen in diesem Bereich verursachen [56]. Diese Verspannungen bewirken in der Opferschicht bei Verwendung einer HF-Lösung eine erhöhte Ätzrate, die durch eine vorherige Kurzzeitausheilung (RTA) sogar noch um einen Faktor 10 erhöht wird [48]. Die Erhöhung der Ätzrate ist auf die Vergrößerung der Spannungen infolge des Wachsens der Gasblasen zurückzuführen. In Abb.2.9a ist eine 10 μm -dicke LiNbO_3 -Membran gezeigt, wie sie zum Beispiel für Fabry-Perot-Filter verwendet wird [52].

Den Grenzfall dieser Technik bildet das so genannte *smart-cut*[®]-Verfahren, das zur Herstellung von gebondeten LiNbO_3 -Membranen mit Dicken kleiner als 1 μm verwendet wird [46,50,51]. Hierbei werden die Ionen wesentlich oberflächennäher implantiert und anschließend mit einem Substrat (z.B.: SiO_2) mittels Wafer-bonding verbunden. Ein nachfolgender thermischer Prozeß (z.B.: 14 h bei 220°C) bewirkt wieder ein Wachsen der Gasblasen. Die induzierten Spannungen werden dabei so groß, daß sich die dünne Oberflächenschicht vollständig ablöst. Im nicht-gebondeten Fall führen diese Spannungen allerdings zur Zerstörung der Oberflächenschicht, wodurch sich keine großflächige zusammenhängende Membran realisieren läßt. Abb.2.9b zeigt einen 680 nm dicken LiNbO_3 -Film, der sich auf einem LiNbO_3 -Substrat mit einer Elektroden-schicht befindet. Die mit dem CIS-Verfahren bzw. mit der *smart-cut*[®]-Technik hergestellten dünnen LiNbO_3 -Membranen und Filme besitzen zum bulk-Material vergleichbare optische Eigenschaften [49,51].

Ein noch nicht vorgestelltes Verfahren, welches sehr Erfolg versprechend für die Realisierung von Mikro- und Nanostrukturen in LiNbO_3 ist, ist das ionenstrahlverstärkte Ätzen (IBEE, Ion Beam Enhanced Etching), bei dem die Strukturänderungen des Kristalls nach Bestrahlung mit energiereichen Ionen ausgenutzt werden [35,36,78,79]. Im Gegensatz zum CIS-Verfahren und zur *smart-cut*[®]-Technik sind die strahlungsinduzierten Defekte die Basis dieser Technik und nicht die Gasblasenbildung der implantierten Atome. Infolge der Kristallschädigung wird die chemische Resistenz von LiNbO_3 deutlich verringert, wodurch in einer HF-Lösung eine gegenüber dem unbestrahlten Material erhöhte Ätzrate zu beobachten ist [35–39,80]. Da dieses Verfahren die Basis für diese Arbeit bildet, wird in einem späteren Abschnitt die Technik näher betrachtet.

2.2 Ionen-Festkörper-Wechselwirkung

2.2.1 Energieverlust und Reichweite der Ionen

Die Bestrahlung mit energiereichen Ionen wird schon seit vielen Jahrzehnten für die Materialmodifikation erforscht und angewendet. Die geladenen Teilchen werden dabei beim Durchlaufen eines elektrostatischen Feldes, welches durch die Beschleunigungsspannung U erzeugt wird, beschleunigt. Die typischen kinetischen Energien $E = q_i e U$ (mit dem Ladungszustand q_i und der Elementarladung e) der Ionen betragen je nach Anwendung zwischen wenigen keV und einigen hundert MeV.

Trifft ein energiereiches Ion auf einen Festkörper, so wechselwirkt es mit den Atomen des Festkörpers [81–83]. Die auftretenden Stoß- und Streuprozesse zwischen den Teilchen innerhalb des Festkörpers bewirken einen Energieverlust und somit eine Abbremsung des eingeschossenen Ions. Hat das Ion seine kinetische Energie vollständig an die Atome des Festkörpers abgegeben, so bleibt es letztendlich in einer bestimmten Tiefe liegen. Auf diese Weise lassen sich Elemente auch weit oberhalb der Gleichgewichtslöslichkeit in den Festkörper einbringen. Treffen die Ionen nun speziell auf kristalline Festkörper, wird durch die Energieabgabe der Ionen an das Gitter die kristalline Struktur des Festkörpers zerstört. Durch die Bestrahlung und Implantation können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Festkörper gezielt beeinflusst werden. Hierdurch hat die Ionenimplantation bzw. die Ionenstrahlphysik eine große Bedeutung in der Materialforschung und -modifikation erlangt.

Im Energiebereich zwischen wenigen keV und einigen hundert MeV spielen vor allem zwei Wechselwirkungsprozesse eine große Rolle: elastische Stöße zwischen Atom und Ion, der sogenannte nukleare Energieverlust, sowie die inelastischen Stöße zwischen den Elektronen des Festkörpers und dem Ion, der so genannte elektronische Energieverlust. Eine Beschreibung der Energieverluste und der mathematischen Berechnungen wird zum Beispiel in [82] gegeben.

Sind die nukleare und die elektronische Wechselwirkung statistisch voneinander unabhängig, so gilt für den Energieverlust dE pro Weglänge dx in einem Festkörper mit der Atomzahldichte N_0 :

$$-\frac{dE}{dx} = N_0 S_{total}(E) = N_0 [S_n(E) + S_e(E)], \quad (2.1)$$

wobei S_{total} , S_n und S_e der totale Bremsquerschnitt, der nukleare und der elektronische Bremsquerschnitt sind [81–83]. Für die nuklearen und elektronischen Energieverluste gilt entsprechend:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{n,e} = N_0 S_{n,e}(E). \quad (2.2)$$

In Abb.2.10 sind die mittels des Computerprogramms SRIM2003 [84] berechneten elektronischen und nuklearen Energieverluste in Abhängigkeit von der Ionenenergie für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit He-Ionen dargestellt.

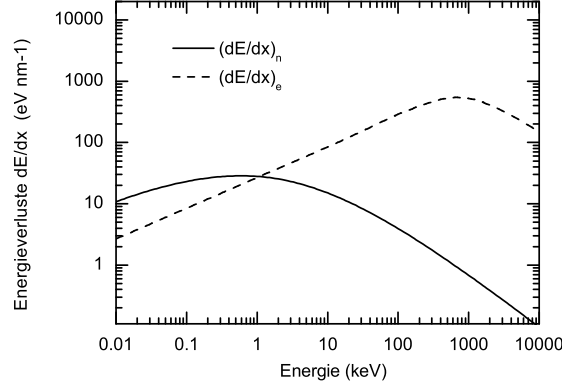


Abb. 2.10: Mittels SRIM2003 [84] berechnete Energieverluste $(dE/dx)_n$ und $(dE/dx)_e$ als Funktion der Energie für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit He-Ionen.

Sind die Bremsquerschnitte $S_n(E)$ und $S_e(E)$ bekannt, ist es möglich die zurückgelegte Wegstrecke des Ions (Einschußenergie E_0) zu berechnen. Durch Integration von Gl.2.1 erhält man für die Reichweite R [81, 83]:

$$R = \frac{1}{N_0} \int_0^{E_0} \frac{dE}{[S_n + S_e]}. \quad (2.3)$$

Aufgrund der mit den Streuprozessen verbundenen Richtungsänderungen entspricht R nicht der tatsächlichen Tiefe z (senkrecht zur Festkörperoberfläche), in der das Ion zum Stillstand kommt. Von praktischem Interesse ist die auf die Einfallsrichtung projizierte Reichweite \hat{R} . Die Verteilung der projizierten Reichweiten \hat{R} bzw. die letztendliche Tiefenverteilung der eingebrachten Ionen $N(z)$ entspricht näherungsweise einer Gauß-Verteilung:

$$N(z) = \frac{N_I}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \cdot \exp\left[-\frac{(z - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (2.4)$$

wobei R_p die mittlere projizierte Reichweite mit der Standardabweichung ΔR_p ist [81, 83]. Die insgesamt eingebrachte Zahl der Ionen pro Flächeneinheit ist N_I und wird als Fluenz bezeichnet, wobei gilt:

$$N_I = \int N(z) dz. \quad (2.5)$$

Die Berechnung der Ionenverteilung $N(z)$ kann wiederum mittels des Computerprogramms SRIM2003 [84] durchgeführt werden.

2.2.2 Defekterzeugungsmodelle für die nukleare WW

Wird bei dem elastischen Stoß eine Energie E_t vom Ion auf das Gitteratom übertragen, die größer als die Deplatziierungsenergie E_d der Atome ist (LiNbO₃: Li und Nb: $E_d = 25$ eV; O: $E_d = 28$ eV [84]), wird das gestoßene Atom von seinem Gitterplatz versetzt [81]. Beträgt der Energieübertrag hierbei mindestens zweimal die Deplatziierungsenergie, können Gitteratome ebenfalls vom versetzten Atom gestoßen und folglich versetzt werden. Durch den Einschub von Ionen mit Energien, die wesentlich größer als die Deplatziierungsenergien sind, entstehen auf diese Weise ganze Stoßkaskaden, wie dies in Abb.2.11 schematisch dargestellt ist.

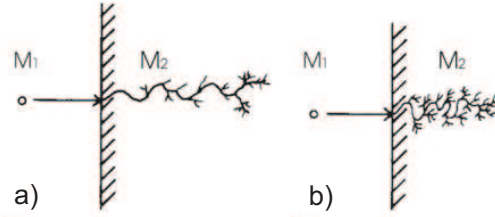


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Stoßkaskaden beim Einschub von leichten Ionen ($M_1 < M_2$) a) sowie im Falle von schweren Ionen ($M_1 > M_2$) b) [81].

Im Falle des Einschusses von leichten Ionen sind aufgrund der geringen Energieüberträge an die schwereren Gitteratome die einzelnen Stoßereignisse weit voneinander getrennt, so daß die einzelnen Stoßkaskaden sehr verdünnt sind. Mit zunehmender Masse der Ionen ist der Wirkungsquerschnitt und der Energieübertrag an die Gitteratome deutlich größer, so daß viele Stoß- und Streuereignisse innerhalb einer Stoßkaskade dicht aufeinander folgen, wodurch wesentlich dichtere Stoßkaskaden entstehen. Die räumliche Überlappung der Stoßereignisse hat zur Folge, daß die notwendige Deplatziierungsenergie auch als Summe aus kurz aufeinander folgenden Stößen aufgebracht werden kann. Mit dem Computerprogramm SRIM2003 ist es möglich, die Anzahl der deplatzierten Atome zu berechnen, die von den Massen der Stoßpartner (Ion und Gitteratome) und der Ionenenergie sowie den Deplatziierungsenergien abhängt. Um eine Vergleichbarkeit für Bestrahlungen mit unterschiedlichen Parametern zu erlangen, wurde die normierte Fluenz n_{dpa} eingeführt, die sich wie folgt berechnet:

$$n_{dpa} = \frac{N_{displ} \cdot N_I}{N_0}, \quad (2.6)$$

und die Anzahl der deplatzierten Atome pro Gitteratom angibt, wobei $n_{dpa} = 1$ dpa (dpa: displacements per atom) bedeutet, daß jedes Atom laut Berechnung genau einmal versetzt wurde und der Festkörper im Idealfall amorph ist. Die N_{displ} sind dabei die mittels SRIM berechnete Anzahl primär deplatzierter Atome pro eingeschossenem Ion und Weglänge. Weiterhin gibt N_0 die Atomzahldichte (LiNbO₃: $N_0 = 9.457 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$) und N_I die eingebrachte Ionenfluenz an.

Da bei der Berechnung der primär deplatzierten Atome N_{displ} Sekundäreinflüsse wie die Bestrahlungstemperatur oder die Überlappung von Stoßereignissen innerhalb verdichteter Stoßkaskaden keine Berücksichtigung finden, wird bei Bestrahlungen eine Amorphisierung des Kristalls auch abweichend von $n_{dpa} = 1$ dpa beobachtet. Thermisch induzierte Ausheilung von Defekten während der Bestrahlung kann beispielsweise bewirken, daß für die Amorphisierung eine normierte Fluenz mit $n_{dpa} > 1$ dpa notwendig ist. Die Überlappung der Stoßereignisse in verdichteten Stoßkaskaden führt hingegen zu einer effektiveren Schädigung, so daß die Amorphisierung schon für normierte Fluenzen mit $n_{dpa} < 1$ dpa erreicht werden kann.

Aufgrund der großen Anzahl an Einflußgrößen während der Bestrahlung ist die mathematische Beschreibung der Defektbildung und ihre Abhängigkeit von der Fluenz sehr schwierig. Eine Möglichkeit zur Beschreibung bietet das Überlappungsmodell von Gibbons [85], bei dem jedes eingeschossene Ion einen geschädigten Zylinder im Kristall erzeugt. Mit Erhöhung der Fluenz verdichten sich die Zylinder und beginnen sich zu überlappen. Mit weiter steigender Fluenz führt dies zur Amorphisierung des Materials. Das von Morehaed und Crowder eingeführte Vakanzen-Ausdiffusionsmodell berücksichtigt zusätzlich thermisch induzierte Diffusion von Vakanzen aus dem geschädigten Zylinder hinaus [86]. Hiermit ist eine bessere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Schädigung und der Amorphisierung gegeben. Je höher die Temperatur während der Bestrahlung ist, desto stärker ist die Diffusion. Dadurch nimmt mit steigender Temperatur der Radius des geschädigten Zylinders ab. Auf diese Weise kann gut beschrieben werden, daß oberhalb einer kritischen Temperatur experimentell keine Amorphisierung mehr beobachtet werden kann.

Defektwechselwirkungs- und Amorphisierungsmodell

Ein weiteres Modell zur Defektbildung und Amorphisierung ist das Defektwechselwirkungs- und Amorphisierungsmodell [87], welches zum Beispiel die ablaufenden Prozesse bei der Defektbildung in Halbleitern sehr gut beschreibt [88]. Die mathematische Modellierung geschieht über zwei gekoppelte Differentialgleichungen:

$$\frac{dn_{pd}}{dN_I} = P_P[\exp(-R^2 \cdot N_I^2)](1 - n_a) + Cn_{pd} \left[1 - \frac{n_{pd}}{n_{pd}^* \cdot (1 - n_a)} \right] - \frac{dn_a}{dN_I} \frac{n_{pd}}{(1 - n_a)} \quad (2.7)$$

$$\frac{dn_a}{dN_I} = (P_a + A_s n_a)(1 - n_a), \quad (2.8)$$

welche die Änderung der Punktdefektkonzentration n_{pd} (isolierte Punktdefekte oder Cluster von Punktdefekten) und die Änderung des amorphen Anteils n_a der Defekt-

konzentration in Abhängigkeit von der Fluenz beschreiben. Die resultierende gesamte Defektkonzentration n_{def} ist dann durch die Summe aus beiden Anteilen gegeben:

$$n_{def} = n_{pd} + n_a. \quad (2.9)$$

Für kleine Fluenzen treffen die Ionen bevorzugt auf ungeschädigtes Material und produzieren jeweils die gleiche mittlere Schädigung. Diese setzt sich aus Punktdefekten mit der Punktdefektproduktionsrate P_P und der direkten Amorphisierung mit der Produktionsrate P_a zusammen. Die Defektkonzentration n_{def} steigt dabei linear mit steigender Fluenz an. Mit zunehmender Fluenz überlappen sich die getroffenen Gebiete teilweise, wodurch eine Rekombination der produzierten Punktdefekte (Rekombinationsrate R) einsetzt und folglich der Anstieg der Defektkonzentration abnimmt.

Andererseits können sich auch Cluster formieren, was durch den Parameter C beschrieben wird. Diese stabilen Punktdefektkomplexe können dann nicht mehr rekombinieren und bleiben erhalten, so daß der Kristall eine Sättigung an Punktdefekten erreicht (Parameter n_{pd}).

Ein stimuliertes Wachsen amorpher Keime wird durch den Parameter A_s wiedergegeben und führt zu einem überproportionalen Wachstum der Schädigung für größere Fluenzen. Unter der Annahme, daß amorphes Material amorph bleibt, erreicht die Schädigung dann die Amorphisierungsgrenze mit $n_{def} = 1$.

2.2.3 Defekterzeugungsmodelle für die elektronische WW

Strahlenschäden werden neben dem nuklearen Energieverlust auch infolge des elektronischen Energieverlustes in Kristallen wie LiNbO_3 verursacht [89]. Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der Ionen (1...10% der Lichtgeschwindigkeit) wird die Energie in sehr kurzer Zeit (10^{-17} s) durch die inelastischen Stöße an das Elektronensystem abgegeben [90, 91]. Eine Richtungsänderung findet dabei nur unmerklich statt, so daß die Energie in einem zylindrischen Bereich um die Ionenbahn deponiert wird. Innerhalb dieses Zylinders werden die Atome stark angeregt und teilweise ionisiert. Zur Beschreibung des Energieübertrags an die Gitteratome bzw. an das Gitter werden mehrere Modelle diskutiert:

- Coulomb-Explosion
- nichtthermisches Schmelzen
- Thermal Spike Modell.

Das Modell der Coulomb-Explosion basiert auf der elektrostatischen Abstoßung der ionisierten Gitteratome innerhalb des Zylinders. Aufgrund des hohen Energieeintrages in das Elektronensystem kann ein Großteil der angeregten Elektronen den Zylinder

verlassen. Erfolgt keine schnelle Kompensation ($10^{-14} \dots 10^{-13}$ s) der Ladungsträger, wie dies gerade bei Isolatoren vorstellbar ist, kommt es zur Coulomb-Abstoßung, der so genannten *Coulomb-Explosion* [91, 94], wodurch entlang der Ionenspur Defekte erzeugt werden. Aber auch wenn eine schnelle Ladungsträgerkompensation innerhalb des Zylinders stattfindet, befindet sich das System nur teilweise wieder im Gleichgewicht. So kann sich noch eine große Anzahl der Elektronen im angeregten Zustand befinden. Dies führt zu einem großen Anteil von antibindenden Zuständen und somit zu Abstoßungskräften zwischen den Atomen und wird als *nichtthermisches Schmelzen* bezeichnet [91].

Beim *Thermal Spike Modell* wird die im Elektronensystem gespeicherte Energie über die so genannte *Elektron-Phonon-Kopplung* an das Gitter abgegeben, was eine starke Erwärmung des Gitters innerhalb des Zylinders bewirkt [95–98]. Die radiale Temperaturverteilung besitzt dabei im Zentrum des Zylinders die maximale Temperatur, welche nach außen abnimmt. Im Bereich, dessen Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur liegt, wird das Material aufgeschmolzen und die Atome ungeordnet. Aufgrund des schnellen Abkühlvorganges wird diese Umordnung eingefroren und es entsteht ein amorpher Zylinder.

Oberhalb eines Schwellwertes für den elektronischen Energieverlust $\epsilon_{\text{schwell}}$ (LiNbO_3 : $\epsilon_{\text{schwell}} \approx 5 \text{ keV nm}^{-1}$ [92]) erzeugt jedes eintreffende Ion auf diese Weise (Coulomb-Explosion, nichtthermisches Schmelzen, Thermal Spike Modell) eine amorphe Spur. In vielen Halbleitermaterialien, aber auch in LiNbO_3 werden die Defekterzeugung und die Radien der amorphen Spuren am besten mittels Thermal Spike Modell beschrieben.

Für Energieverluste unterhalb des Schwellwertes, im so genannten *subthreshold-Bereich* (LiNbO_3 : $(dE/dx)_e < 5 \text{ keV nm}^{-1}$ und $(dE/dx)_e > 2.2 \text{ keV nm}^{-1}$ [93]), produzieren die Ionen entlang der Ionenbahn nur Punktdefekte. Mit steigender Fluenz agglomerieren die Punktdefekte, was dann ebenfalls zur Amorphisierung führt. Für Energieverluste, die unterhalb des subthreshold-Bereiches sind, konnten keine Defekte nachgewiesen werden. Entweder es werden keine produziert, oder die Defekte sind unterhalb der Nachweisgrenze bzw. werden nach der Bestrahlung thermisch ausgeheilt.

Die obigen Modelle können allerdings die Defektbildung bei den Bestrahlungen im subthreshold-Bereich und darunter nicht beschreiben [89]. Aus diesem Grunde werden zur Zeit eine Reihe von neuen und modifizierten Ansätzen diskutiert [99]. Der aktuell verfolgte Ansatz beruht auf dem Thermal Spike Modell, welches die gebildeten Exzitonen für die Defekterzeugung berücksichtigt. Aus den erzeugten Elektron-Loch-Paaren werden durch Self-Trapping und Trapping an Defekten Exzitonen gebildet. Die Exzitonen zerfallen dann in Frenkel-Paare, wobei die nötige Energie zur Überwindung der Energiebarriere aus der thermischen Erwärmung infolge des Thermal Spikes eingebracht wird [100]. Dieses Modell unterliegt einer ständigen Weiterentwicklung [101, 102], wofür zudem noch eine Vielzahl von experimentellen Daten notwendig ist.

2.3 Ionenstrahlverstärktes Ätzen (IBEE)

IBEE-Verfahren

Der technologische Ablauf des IBEE-Verfahrens ist in Abb.2.12 schematisch dargestellt. Zunächst wird auf das LiNbO_3 -Substrat eine Maske aufgebracht (Abb.2.12a), wodurch die Probe nur in den unmaskierten Bereichen durch den Beschuß mit energiereichen Ionen geschädigt wird (Abb.2.12b). Voraussetzung für die selektive Bestrahlung und Schädigung ist, daß die Ionen in der Maske vollständig abgebremst werden. Die bestrahlten und strahlengeschädigten Gebiete weisen eine verringerte Resistenz gegenüber einer Fluorsäurelösung (HF) auf, wodurch die bestrahlten Bereiche im nachfolgenden Säurebad herausgelöst werden, während die unbestrahlten Bereiche keinen merklichen Materialabtrag aufweisen (Abb.2.12c). Als Ergebnis erhält man nach entsprechender Dauer des Ätzprozesses die gewünschte Struktur (Abb.2.12d).

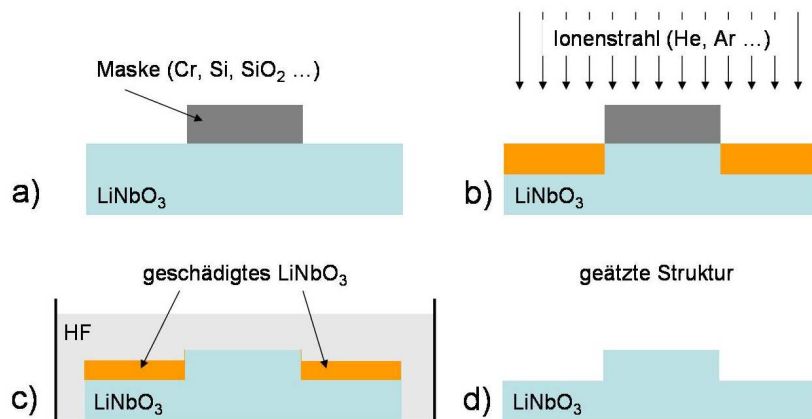


Abb. 2.12: Schematischer Ablauf von ionenstrahlverstärktem Ätzen (IBEE): Maskierung a), Ionenbestrahlung b), Ätzen c) und die fertig geätzte Struktur d).

Für eine konstante und gleichmäßige Schädigung beginnend von der Oberfläche bis in eine der Struktur entsprechende gewünschte Tiefe werden die Bestrahlungen mit verschiedenen Ionenenergien und Ionenfluenzen (Energie-Fluenz-Serie) durchgeführt. In Abb.2.13 sind die berechneten Schädigungen in Abhängigkeit von der Tiefe für die Bestrahlung mit Ar-Ionen für verschiedene Energien und Fluenzen dargestellt. Die Energien und Fluenzen wurden so gewählt, daß die Überlagerung der einzelnen Profile (Summenprofil) eine konstante Schädigung bis eine Tiefe von ca. 500 nm ergeben. Für die erfolgreiche Anwendung der IBEE-Technik ist besonders der Zusammenhang zwischen erzeugter Strahlenschädigung und der Ätzrate sowie die Abhängigkeit der Ätzrate von den Ätzbedingungen wichtig. Daher wurden in eigenen Vorarbeiten Untersuchungen zur Defekterzeugung und zum Ätzverhalten nach Bestrahlung mit Ar-Ionen durchgeführt.

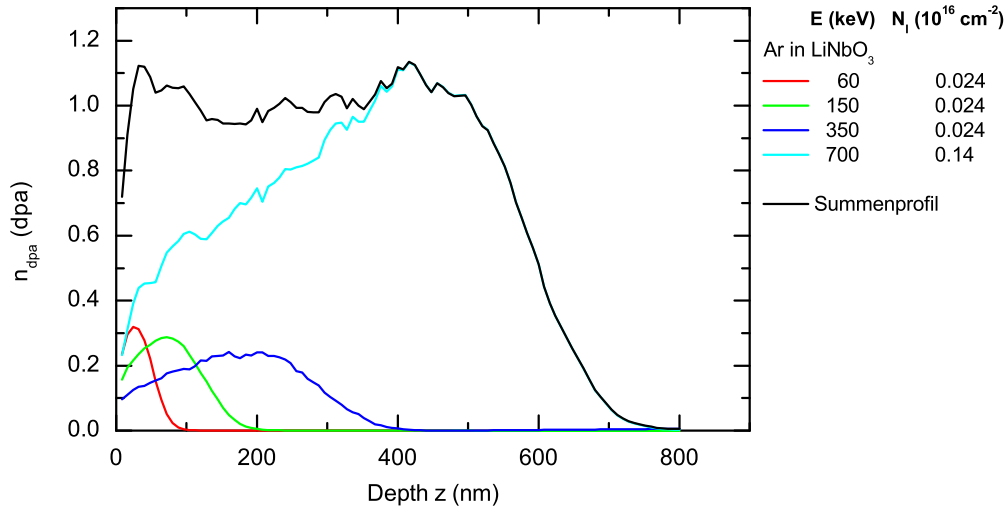


Abb. 2.13: Zahl der deplazierten Atome pro Gitteratom n_{dpa} , berechnet aus der Zahl der Versetzungen N_{displ} aus SRIM, als Funktion der Tiefe z für die Bestrahlung von LiNbO_3 für die Bestrahlung mit der Ar-Energie-Fluenz Serie. Die Fluenzen wurden so gewählt, daß sich für das berechnete Summenprofil im Plateau ein Wert von $n_{dpa} = 1$ dpa ergibt.

Ionenstrahlinduzierte Veränderungen in Lithiumniobat

Ein wesentlicher Prozeßschritt beim IBEE-Verfahren besteht aus dem Beschuß der Probe mit energiereichen Ionen. Aufgrund der Energieabgabe von den Ionen auf die Gitteratome werden bei der Bestrahlung eines kristallinen Materials Strahlenschäden erzeugt (Abschn.2.2). In Abb.2.14 ist die mittels Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) bestimmte relative Anzahl an deplatzierten Nb-Atomen n_{da} (kurz: Defektkonzentration) als Funktion der normierten Fluenz für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt LiNbO_3 mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur gezeigt. Die Energie betrug 350 keV, so daß die Defekte infolge der nuklearen Wechselwirkung entstanden.

Trotz Bestrahlung in Zufallsrichtung ist eine schnittabhängige Defektkonzentration zu beobachten, wobei die gemessene Defektkonzentration in z-Schnitt deutlich geringer ist als im Vergleich zu x-Schnitt für die gleiche Fluenz. Es wird angenommen, daß die deplatzierten Nb-Atome teilweise die freien Oktaederplätze besetzen (vgl. Abschn.2.1.2) [37, 78, 79, 103]. Diese Plätze sind für die RBS in x-Richtung vollständig sichtbar, während sie in z-Richtung durch reguläre Plätze abgeschattet sind und somit nicht zur Defektkonzentration beitragen. Folglich erscheint x-Schnitt LiNbO_3 schon bei einer normierten Fluenz von $n_{dpa} = 0.25$ dpa amorph ($n_{da} = 1$), während in z-Schnitt eine Amorphisierung erst ab $n_{dpa} = 0.4$ dpa mittels RBS gemessen wird.

Die produzierten Strahlenschäden bewirken unabhängig von der Art des Energieverlustes im LiNbO_3 -Substrat Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften [37, 104–107]. Zu den Eigenschaftsänderungen zählt zum Beispiel eine Verringerung der Dichte, die zu einer Volumenexpansion in den bestrahlten Gebieten führt [37, 108, 109].

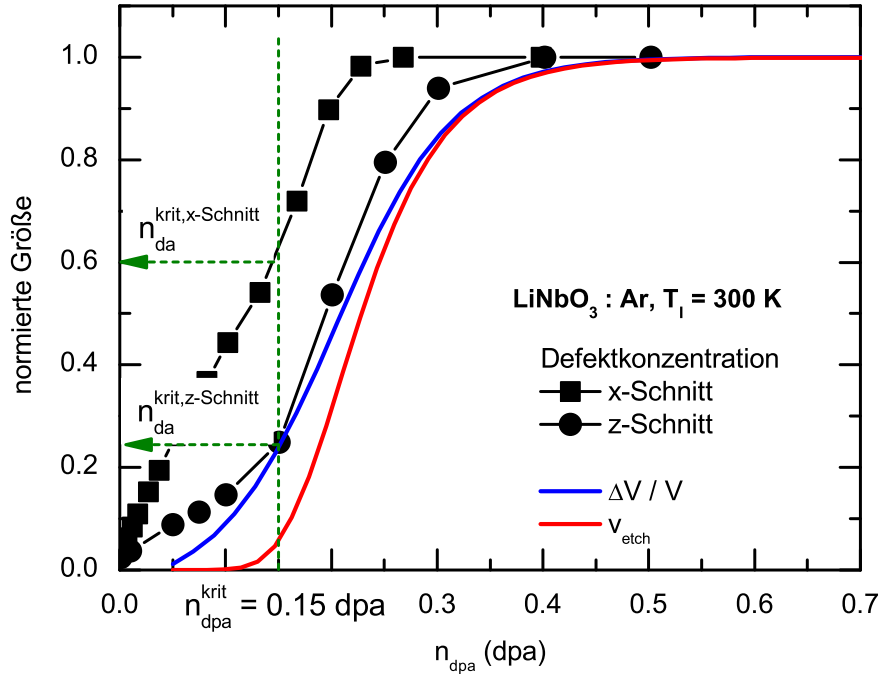


Abb. 2.14: Defektkonzentration für x- und z-Schnitt LiNbO₃ bestrahlt mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur, die Volumenausdehnung und die Ätzrate in Abhängigkeit der normierten Fluenz [79].

Diese kann als Stufenkante zwischen bestrahltem und unbestrahltem Bereich mit einem Höhenprofilometer gemessen werden. Weiterhin wird eine Änderung der Brechzahlen beobachtet, die für die Herstellung von vergrabenen Wellenleitern ausgenutzt wird [104–106, 110–113].

Für die IBEE-Technik ist die Änderung der chemischen Eigenschaften von großer Bedeutung, da die strahleninduzierten Defekte eine Herabsetzung der chemischen Resistenz gegenüber bestimmten Säuren (z.B.: HF) bewirken [35, 106], wodurch die bestrahlten Bereiche aus dem unbestrahlten Substrat im Säurebad herausgeätzt werden können [36–39, 80, 115].

Ätzverhalten

In Abb.2.14 ist die auf den Maximalwert normierte Abtragsrate $v_{\text{Ätz}}$ (Ätzrate) für geschädigtes LiNbO₃ als Funktion der normierten Fluenz für das Ätzen in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C dargestellt. Die Bestrahlung wurde mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Abtrag von unbestrahltem LiNbO₃ (Dunkelätzrate) in verdünnter HF ist aufgrund der hohen chemischen Resistenz vernachlässigbar (40%ige HF-Lösung bei 40°C: $v_{\text{Ätz}} < 0.1 \text{ nm min}^{-1}$) [78]. Ein merklicher Materialabtrag ist erst ab einer kritischen normierten Fluenz von ca. $n_{\text{dpa}}^{\text{krit}} = 0.15 \text{ dpa}$ meßbar, was einer gemessenen kritischen Defektkonzentration von $n_{\text{da}}^{\text{krit}} = 0.6$ bzw. $n_{\text{da}}^{\text{krit}} = 0.25$ in x- bzw.

z-Schnitt LiNbO_3 entspricht. Mit steigender Fluenz erhöht sich die Ätzrate und erreicht ab einer normierten Fluenz von 0.4 dpa eine Sättigung von $v_{\text{Ätz}} \approx 100 \text{ nm min}^{-1}$. Die vernachlässigbare Dunkelätzrate und der steile Anstieg der Ätzrate mit der normierten Fluenz bedeuten einen hohen Kontrast der Ätzrate. Bereiche unterhalb der Maske, die infolge von Streuung an den Maskenkanten nur gering geschädigt wurden, werden praktisch nicht geätzt. Dies verspricht eine hohes Aspektverhältnis, wobei die spätere Kantensteilheit von Strukturen im Wesentlichen durch die Maske bestimmt wird.

Die Ätzrate zeigt die gleiche Abhängigkeit von der normierten Fluenz wie die in z-Richtung gemessene Defektkonzentration. Zudem wird die maximale Ätzrate für eine normierte Fluenz beobachtet, bei der die in z-Schnitt LiNbO_3 gemessene Defektkonzentration den Amorphisierungswert von $n_{da} = 1$ erreicht. Die relative Volumenexpansion (Abb.2.14) und die Brechzahländerung [37] zeigen ebenfalls den gleichen Verlauf, so daß die in z-Schnitt gemessene Defektkonzentration die für die Änderungen relevante Defektkonzentration repräsentiert.

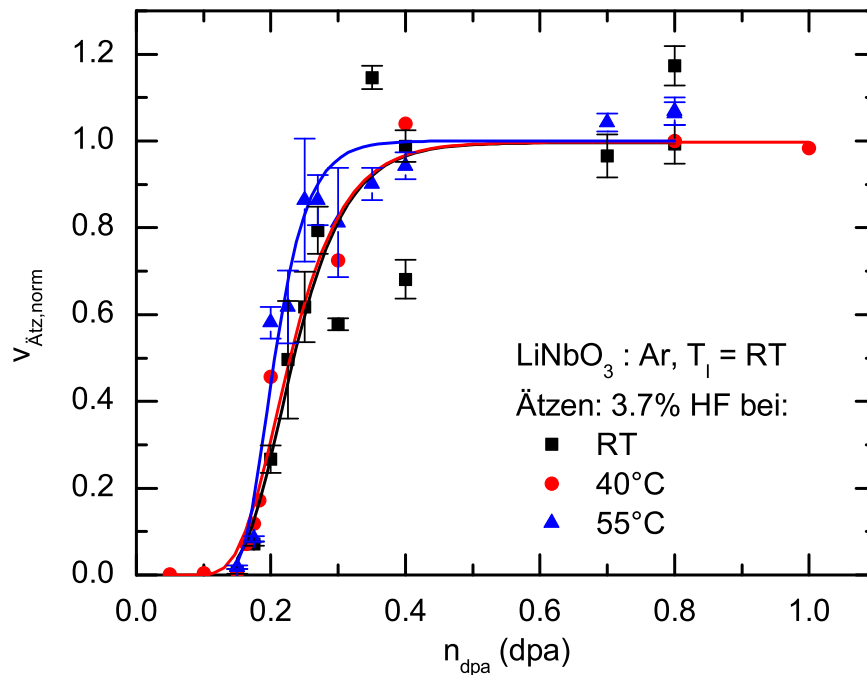


Abb. 2.15: Auf die maximale Ätzrate normierte Ätzraten als Funktion der normierten Fluenz für eine Säuretemperatur von 24°C, 40°C und 55°C [116,117].

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ätzrate von der Säuretemperatur ergaben, daß bei gleicher Schädigung für höhere Temperaturen höhere Ätzraten beobachtet werden [116,117], wobei die maximale Ätzrate im untersuchten Temperaturbereich linear mit der Temperatur ansteigt. Für eine Temperatur von $\approx 24^\circ\text{C}$ (Raumtemperatur; RT) betrug die maximale Ätzrate von LiNbO_3 22 nm min^{-1} und stieg auf 191 nm min^{-1} bei Erhöhung der Temperatur auf 55°C an. In Abb.2.15 sind die Ätzraten als Funkti-

on der normierten Fluenz für verschiedene Säuretemperaturen aufgetragen, wobei die Ätzraten für die unterschiedlichen Temperaturen auf die jeweilige maximale Ätzrate normiert wurden. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Ätzrate mit der Fluenz, d.h. der Kontrast der Ätzrate, im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur ist, was einen großen Vorteil für die Steuerung des Ätzprozesses bedeutet.

Im Falle des Ätzens bei einer Temperaturen von 40 bzw. 55°C wurde die Säuretemperatur über ein beheizbares Wasserbad eingestellt und konstant gehalten. Dies war für das Ätzen bei Raumtemperatur (im Mittel $\approx 24^\circ\text{C}$) nicht möglich, so daß die Säuretemperatur über die Umgebungstemperatur im Labor bestimmt wurde, wodurch sich zum Teil große Schwankungen der Säuretemperatur ergaben. Dies hatte zur Folge, daß die Ätzraten ebenfalls eine große Schwankung aufwiesen und die aufgetragenen Werte das für Ätzen bei Raumtemperatur im Vergleich zum Ätzen bei 40 bzw. 55°C in Abb.2.15 eine große Streuung haben.

Kapitel 3

Experimentelles

Als Substratmaterial für die Defekt- und Ätzzratenuntersuchungen wurde kongruentes x- und z-Schnitt LiNbO₃ mit optischer Güte verwendet. Die Wafer hatten eine Dicke von 1 mm und wurden zur besseren Unterscheidbarkeit je nach Kristallschnitt einseitig bzw. beidseitig auf der Rück- und Vorderseite poliert. Aus den Wafern wurden Probenstücken mit lateralen Abmessungen von (5 x 10) mm² bzw. (10 x 10) mm² gesägt. Alle Substrate wurden vor den Experimenten zur Ionenbestrahlung in Aceton und deionisiertem Wasser gereinigt.

3.1 Ionenbestrahlung

Für die Ionenbestrahlungen standen die beiden Beschleuniger des Instituts für Festkörperphysik (IFK) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena zur Verfügung: ein 400 kV Implanter (ROMEO) und ein 3 MV Tandetron (JULIA). Die Bestrahlungstemperaturen lagen zwischen 15 K und Raumtemperatur. Der Einfallswinkel der Ionen betrug 7° zur Oberflächennormalen, um Kanalisierungseffekte auszuschließen. Ein Teil der Proben wurden für Ätzzratenuntersuchungen mittels Si-Wafer zur Hälfte abgedeckt.

Ion	Energie (MeV)	Temperatur	$(dE/dx)_{e,max}$ (keV nm ⁻¹ ion ⁻¹)	$N_{displ,max}$ (nm ⁻¹ ion ⁻¹)	Fluenzen N_I (10 ¹³ cm ⁻²)
Si	5	RT	4.2	4.38	0.7 ... 10

Tab. 3.1: Bestrahlungsbedingungen für die Untersuchungen zum elektronischen Energieverlust mit 5 MeV Si-Ionen.

Für die Untersuchungen zum elektronischen Energieverlust wurde x-Schnitt LiNbO₃ mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur bestrahlt, wobei der maximale elektronische Energieverlust an der Oberfläche 4.2 keV nm⁻¹ ion⁻¹ beträgt. Das Maximum der nuklearen Energiedeposition befindet sich in einer Tiefe von ca. 2.1 μm, wo jedes Ion ca. vier Gitteratome pro nm versetzt.

Die Bestrahlungen zur Defekterzeugung und Untersuchung der Ätztatenerhöhung infolge des nuklearen Energieverlustes wurden in x- und z-Schnitt LiNbO₃ bei Temperaturen zwischen 15 K und Raumtemperatur durchgeführt. Es wurden leichte Ionen (H, He) bis hin zu schweren Ionen (Ar) für die Bestrahlungen verwendet. Die Energien wurden teilweise so gewählt, daß die maximal deponierte Energie infolge des nuklearen Energieverlustes für unterschiedliche Ionenmassen in gleicher Tiefe liegt.

Die experimentellen Parameter der Bestrahlungen sind in Tab.3.1 für die Untersuchungen zum elektronischen Energieverlust und in Tab.3.2 für die Untersuchungen zum nuklearen Energieverlust zusammengestellt.

Ion	Energie (keV)	Temperatur	$N_{displ,max}$ (nm ⁻¹ ion ⁻¹)	N_I für $n_{dpa} = 1$ (10 ¹⁶ cm ⁻²)	Tiefe $z(N_{displ,max})$ (nm)
H	30	15 K, 100 K, RT	0.044	21.50	200
	180	15 K, 100 K, RT	0.035	27.20	1010
He	40	15 K, 100 K, RT	0.381	2.50	200
	200	100 K, RT	0.289	3.27	700
	325	100 K, RT	0.293	3.40	970
Li	50	15 K, RT	0.846	1.10	200
	250	100 K, RT	0.531	2.00	780
	380	RT	0.612	1.70	1030
N	140	15 K, RT	2.642	0.37	200
O	160	15 K, RT	3.098	0.31	200
Ar	350	15 K, RT	9.446	0.10	200
	760	RT	8.029	0.12	450

Tab. 3.2: Bestrahlungsbedingungen für die Untersuchungen zum nuklearen Energieverlust.

3.2 Analysemethoden

3.2.1 Rutherford-Weitwinkelstreuung

Die vorrangig eingesetzte Methode zur Analyse der erzeugten Strahlenschäden und der Bestimmung der Defektkonzentration war die Rutherford-Weitwinkelstreuung (RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry) in Kanalisierungsgeometrie [82]. In Abb.3.1 ist die Geometrie der RBS schematisch dargestellt. Die zu untersuchenden Proben wurden mit leichten Ionen unter einem Einfallswinkel φ_1 bestrahlt. Die verwendeten Energien lagen im MeV-Bereich und variierten je nach Aufgabenstellung zwischen 1 MeV und 4.0 MeV. Die unter einem festen Raumwinkel $\Delta\Omega$ (Austrittswinkel φ_2) rückgestreuten Ionen wurden anschließend mittels Detektorsystem hinsichtlich ihrer Energie analysiert. Für die hier durchgeführten Experimente betrug der Rückstreuwinkel θ für die RBS-Messungen 168° bzw. 170°.

In Abb.3.2 sind die Rückstreausbeuten von kristallinem LiNbO₃ bei Einschluß in Zu-

fallsrichtung (random-Richtung) sowie entlang einer niedrig indizierten Kristallachse (aligned-Spektrum) als Funktion des Kanals dargestellt. Die Kanäle sind proportional zur Energie der rückgestreuten He-Ionen und werden mittels eines gemessenen Eichspektrums einer festen Energie zugeordnet. Beim random-Spektrum wird die kristalline Probe zum Ionenstrahl so verkippt, daß die Gitteratome für die einfallenden He-Ionen zufällig angeordnet erscheinen. Jede Kante im Spektrum repräsentiert die Rückstreuung an den Oberflächenatomen einer bestimmten Ionensorte, wobei die Kante für schwerere Atome im Spektrum bei größeren Kanälen liegt. Bei der Rückstreuung an einer festen Ionensorte in Tiefen $z > 0$ führt der Energieverlust auf dem Hinweg zum Streueignis und auf dem Rückweg aus der Probe hinaus zu einer Verschiebung des Signals hin zu kleineren Kanälen.

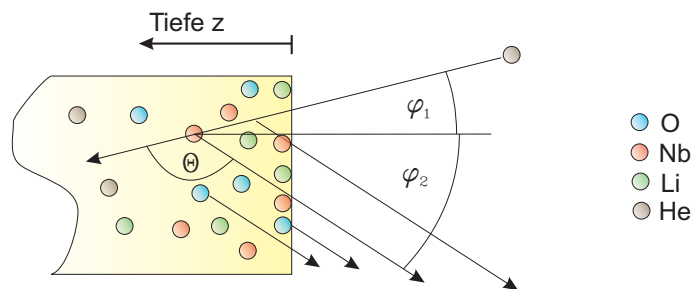


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Geometrie der Rutherford-Weitwinkelstreuung.

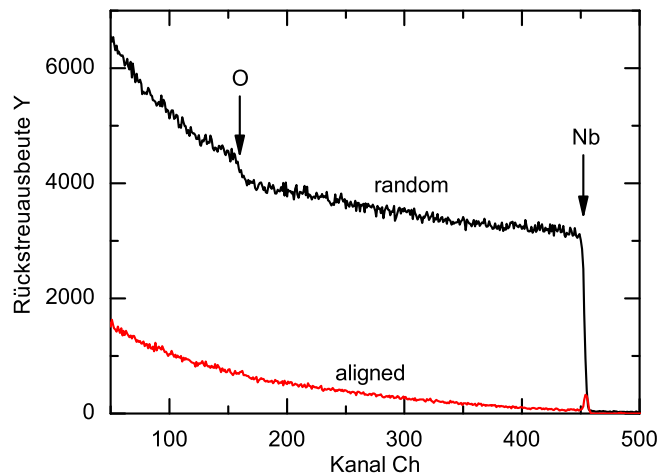


Abb. 3.2: Rückstreuspektren von LiNbO_3 in Richtung einer Kristallachse (aligned) und in Zufallsrichtung (random). Die Energie der He-Ionen betrug 2.0 MeV.

Im Falle des aligned Spektrums ist die Rückstreuerausbeute wesentlich kleiner im Vergleich zum random-Spektrum. Dies liegt am sogenannten Kanalisierungseffekt bei Einschluß entlang einer Kristallachse, bei dem die He-Ionen entlang des periodischen Gitterpotentials geführt werden und eine direkte Rückstreuung im idealen Kristall nur an den

Oberflächenatomen statt findet. Infolge von thermischen Gitterschwingungen und vorhandenen Gitterdefekten erfolgt eine Dekanalisation und direkte Rückstreuung beim realen Kristall auch in größeren Tiefen. Als Maß für die Kristallqualität bzw. für den Prozentsatz an Defekten wird die Minimalausbeute χ_{min} verwendet:

$$\chi_{min} = \frac{Y_{aligned}}{Y_{random}}, \quad (3.1)$$

wobei $Y_{aligned}$ und Y_{random} die Rückstreuerausbeute des kanalisierten Spektrums (aligned-Spektrum) bzw. des Spektrums in Zufallsrichtung (random-Spektrum) ist.

DICADA (Dechanneling of Ions in Crystals And Defect Analysis)

Aus den Minimalausbeuten von strahlengeschädigten Kristallen wurden mittels Computerprogramm DICADA (Dechanneling of Ions in Crystals And Defect Analysis [118]) die relativen Anteile der erzeugten Defekte $n_{da}(z)$ (im folgenden nur als Defektkonzentration bezeichnet) berechnet. Die Grundlage der Rechnungen bildet das diskontinuierliche Modell der Dekanalisation [82]. Mittels modifizierter Mastergleichungen können kristalline Festkörper mit Punktdefekten beschrieben werden. In den Berechnungen für die relativen Defektkonzentrationen n_{da} gehen die thermischen Schwingungen der Gitteratome entsprechend der Debye-Theorie ein, so daß die Debye-Temperatur T_D des Materials bekannt sein muß (LiNbO_3 : $T_D \approx 500$ K [119]). In der Rechnung können Punktdefekte mit zufällig von ihren Gitterplätzen deplazierten Atomen oder bevorzugte Zwischengitterplätze mit einer definierten Auslenkung zur Atomkette berücksichtigt werden.

3.2.2 in-situ Untersuchungen

Eine Besonderheit der Beschleuniger des IFK ist in Abb.3.3 dargestellt. In einer so genannten Koppelkammer, in der die beiden Strahlrohre des Implanters und des Tandetrans zusammengeführt werden, wurden die Proben für Defektuntersuchungen ohne zeitaufwendigen Probenwechsel bestrahlt und mittels RBS analysiert.

Der wesentliche Vorteil ist, daß bei der gleichen Temperatur bestrahlt und gemessen werden kann, ohne die Temperatur der Probe zu verändern. Die Verwendung einer Tiefkühleinrichtung (He-Refrigerator) für den Probenhalter erlaubt die Durchführung von in-situ Tieftemperaturuntersuchungen, so daß Experimente zur Defekterzeugung bei 15 K durchgeführt werden konnten.

Ein Goniometer, auf dem sich das Substrat befindet, erlaubt das Hin- und Herschwenken zwischen dem Implanter und dem Tandetron, sowie die Orientierung für die RBS-Messung. Die Positionen zum Messen und Implantieren können auf 0.05° genau wieder eingestellt werden [120].

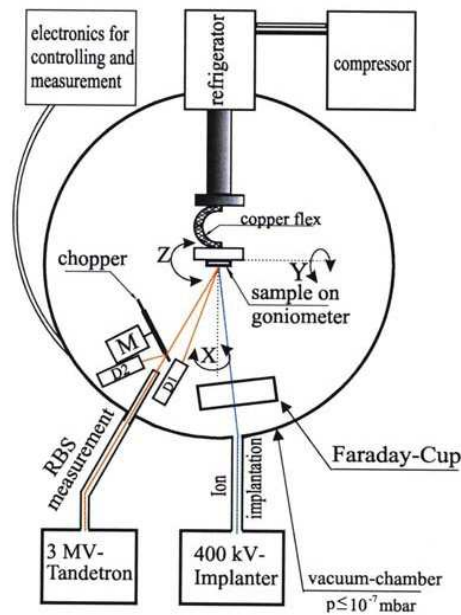


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Koppelkammer [120].

3.2.3 TEM

Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden die Defektstrukturen nach der Bestrahlung näher untersucht und analysiert. Die Aufnahmen wurden von Herrn Dr. Thomas Höche in einem 400 kV Elektronenmikroskop der Firma JEOL (JEM 4010) am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle durchgeführt. Die Punktauflösung beträgt dabei 0.155 nm. Für cross-section TEM wurden Proben entsprechend der Herstellungsprozedur nach Strecker et al. [121] mit ihren bestrahlten Oberflächen zusammengeklebt und in einem Aluminiumröhrchen eingebettet. Nach dem Schneiden folgte anschließend mechanisches Abdünnen (Abschleifen, Polieren, einseitiges Dimpeln) sowie beidseitiges Ionenstrahlätzen mit Ar-Ionen (Beschleunigungsspannung von 2.5 kV). Statische Aufladungen der Probe wurde durch ein Aufbringen einer ultra-dünnen Kohlenstoffschicht mittels CoatMaster Kit für selektive Beschichtung [122, 123] verhindert.

3.3 Naßchemisches Ätzen

Ein wichtiger Prozeßschritt beim ionenstrahlverstärkten Ätzen ist neben der Bestrahlung das Abtragen der strahlengeschädigten Bereiche in einer HF-Säurelösung. Für Ätzenuntersuchungen wurden die Proben in einer 3.7%igen HF-Lösung geätzt, die aus 40 mol%iger HF und deionisiertem Wasser mit einem Verhältnis von 1:10 hergestellt wurde. Die Säuretemperatur wurde über ein Wasserbad geregelt und betrug

während des Ätzprozesses ca. 40°C. Die Temperatur der Lösung schwankte bis zu $\pm 3^\circ\text{C}$ je nach Ätzdauer. Für lange Ätzzeiten ($> \text{min}$) fand das Ätzen in einem geschlossenen Bechergefäß statt, um eine Konzentrationsänderung infolge von Verdunstung so gering wie möglich zu halten.

Mittels HF-resistenter Pinzette wurde die Probe in das Säurebad gegeben und somit der Ätzvorgang gestartet. Das Stoppen des Ätzprozesses geschah durch das Herausnehmen der Probe aus der Säure und sofortiges Eintauchen für 2 min in deionisiertes Wasser. Ein weiterer Spülgang für wenige Minuten in deionisiertem Wasser sollte die restlichen HF-Moleküle lösen und von der Probe entfernen. Abschließend wurde an der Oberfläche gebildetes LiF durch ein Bad in Aceton gelöst.

Wird eine geschädigte Probe in die HF-Lösung gebracht, so wird, wie in Abb.3.4 skizziert, entsprechend der Schädigung in einem bestimmten Zeitintervall Δt ein Abtrag Δx (lateral oder vertikal) beobachtet. Daraus läßt sich dann die Ätzrate $v_{\text{ätz}}$ einfach bestimmen:

$$v_{\text{ätz}} = \frac{\Delta x}{\Delta t}. \quad (3.2)$$

Im Falle der lateralen Strukturierung wird der Abtrag Δx ganz leicht mittels Höhenprofilometer nach jedem Ätzvorgang bestimmt. Dabei wird das Höhenprofil zwischen unbestrahlt und bestrahlt gemessen. Hierfür wurde ein DEKTAK 3030ST der Firma Veeco Instruments GmbH verwendet. Die Probenoberfläche wird dabei mit einer Nadel mechanisch abgetastet. Die Höheninformationen werden über ein LVDT (Linear Variable Differential Transformer) in ein analoges elektrisches Signal umgewandelt. Es können vertikale Messungen von 10 nm bis zu 600 μm mit einer Meßbereichserweiterung durchgeführt werden. Die Auflösung der Strukturhöhen beträgt 0.1 nm und übersteigt damit die Rauheiten der meisten Probenoberflächen. Die verwendete Nadelspitze der Diamantnadel hat einen Radius von 12 μm und einen Öffnungswinkel von 90° .

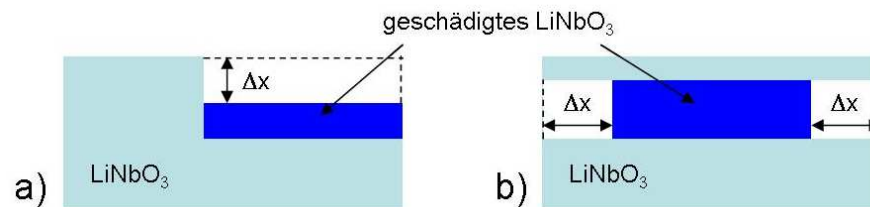


Abb. 3.4: Schematische Zeichnung zur Bestimmung der Ätzrate für die lateralen Strukturen a) und für die vertikalen Strukturen b).

Kapitel 4

Ionenstrahlinduziertes Ätzen infolge nuklearer Energiedeponierung

Der Einfluß der Bestrahlungsparameter auf die Defektbildung in LiNbO_3 wurde durch die Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionensorten (H, He, Li, N, O, Ar) in einem weiten Energiebereich (40 ... 350 keV) untersucht. Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Schädenbildung von der Bestrahlungstemperatur fanden Experimente bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen (15 K, 100 K) statt. Des Weiteren sollte der Einfluß des Kristallschnittes auf die Defektbildung untersucht werden.

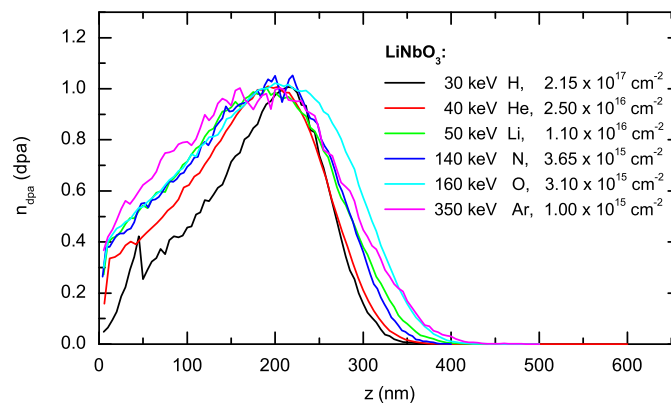


Abb. 4.1: Simulierte Defektverteilung als Funktion der Tiefe. Die Fluenzen wurden so gewählt, daß sich im Maximum eine normierte Fluenz von 1 dpa ergibt.

Abb.4.1 zeigt die mittels SRIM2003 berechneten Defektprofile für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit unterschiedlichen Ionensorten. Die jeweiligen Ionenenergien wurden so gewählt, daß die zu erwartende Schädenverteilung ein Maximum bei ca. 200 nm besitzt. Die angegebenen Ionenfluenzen sind notwendig, daß laut Simulation jedes Atom im Maximum der Tiefenverteilung genau einmal versetzt wird ($n_{dpa} = 1 \text{ dpa}$).

4.1 Tiefenabhängigkeit

Abb.4.2a zeigt die RBS-Spektren für die Bestrahlung von x-Schnitt Lithiumniobat bei Raumtemperatur mit 140 keV N-Ionen für unterschiedliche Ionenfluenzen. Aus dem Nb-Anteil der RBS-Spektren wurde mittels DICADA die relative Defektkonzentration als Funktion der Tiefe berechnet, welche in Abb.4.2b zusammen mit der berechneten Tiefenverteilung (gestrichelte Linie) dargestellt sind. Für eine Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ hat sich eine geschädigte Schicht gebildet, deren Verlauf und das Maximum der Tiefenverteilung gut mit dem mittels SRIM berechneten Defektprofil übereinstimmt. Mit zunehmender Fluenz wächst die Schädigung, bis für eine Fluenz von $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ das Maximum der Defektverteilung das random-Niveau ($n_{da} = 1$) erreicht wird. Wie die bereits verbreiterte amorphe Schicht zeigt, ist die zur Amorphisierung notwendige Fluenz (Amorphisierungsfluenz) im Maximum der Tiefenverteilung allerdings kleiner als $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Der LiNbO_3 -Kristall ist entsprechend der berechneten Defektverteilung bis in eine Tiefe von ca. 350 nm geschädigt. Die erhöhte Defektkonzentration für die größten Fluenzen ist ein Effekt der Berechnung der relativen Defektkonzentration, bei der von unkorreliert deplatzierten Gitteratomen ausgegangen wurde. Die Abweichungen sprechen für die Existenz von ausgedehnten oder korrelierten Defekten in der geschädigten Schicht, deren Dekanaliserungsverhalten von dem der zufällig verteilten Punktdefekte abweicht.

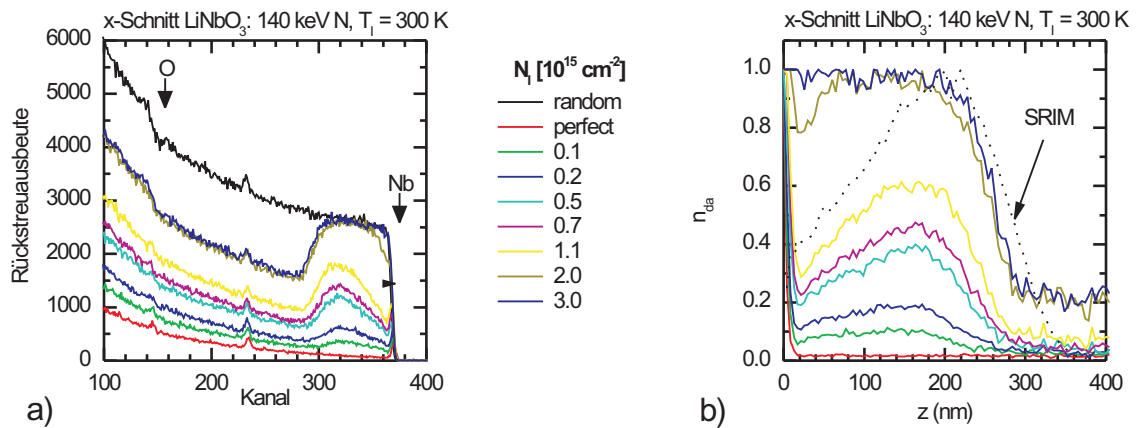


Abb. 4.2: RBS-Spektren a) sowie die aus dem Nb-Anteil berechnete relative Defektkonzentration als Funktion der Tiefe b) für die Bestrahlung von x-Schnitt Lithiumniobat bei Raumtemperatur mit 140 keV N-Ionen für unterschiedliche Ionenfluenzen.

Für einige Ionenarten wurde bei der Bestrahlung bei Raumtemperatur ein untypisches Verhalten der Defektentwicklung mit steigender Ionenfluenz gefunden. Dies war der Fall für die Bestrahlung mit den kristalleigenen Ionen Lithium und Sauerstoff. Schon früher wurde ein chemischer Einfluß bei der Bestrahlung von LiNbO_3 beobachtet, allerdings handelte es sich dabei um die Bestrahlung mit P-Ionen und sehr hohen Fluenzen [108].

In Abb.4.3a ist die berechnete Tiefenverteilung der Defektkonzentration für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 160 keV O-Ionen bei Raumtemperatur dargestellt. Für kleine Fluenzen und somit kleine Defektkonzentrationen bildet sich eine geschädigte Schicht, deren Verlauf und Maximum der Tiefenverteilung gut mit der berechneten Defektverteilung (gestrichelte Linie) übereinstimmt. Mit steigender Fluenz wächst die Defektkonzentration unverhältnismäßig stark in oberflächennäheren Bereichen, so daß sich letztendlich das Schädenmaximum in Richtung Oberfläche verschiebt. Die Erklärung liegt am chemischen Einfluß der implantierten Eigenatome, der zu einem verstärkten Diffusionsprozeß von Defekten in Richtung Oberfläche führt. Wie in Abb.4.3b zu sehen ist, verschwindet dieser Effekt, wenn die Bestrahlung bei 15 K durchgeführt wird. Daraus läßt sich schließen, daß die starke Defektdiffusion thermisch induziert wird.

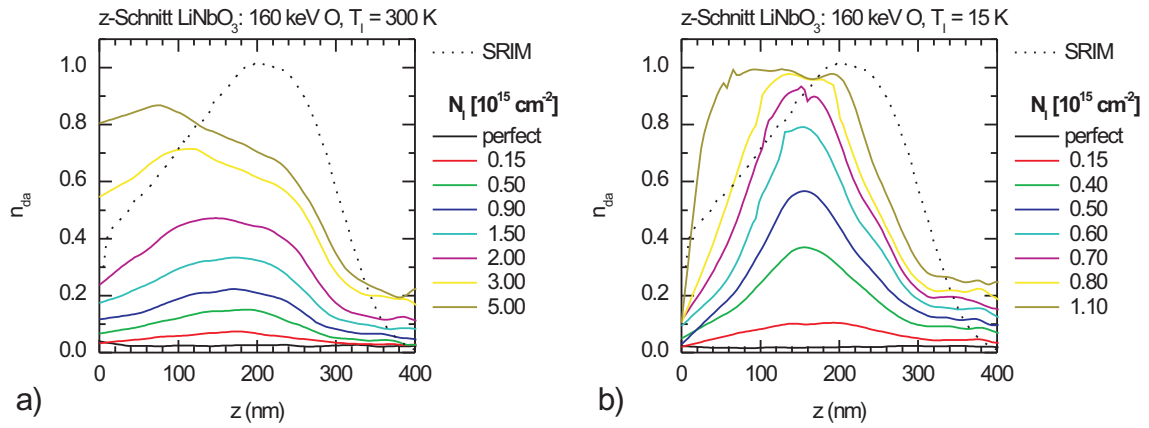


Abb. 4.3: Berechnete relative Defektkonzentration als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 160 keV O-Ionen bei Raumtemperatur a) sowie bei 15 K b).

Ein ungewohntes Verhalten der Tiefenverteilung der Defektkonzentration mit steigender Fluenz wurde ebenfalls bei der Bestrahlung mit H-Ionen festgestellt. Abb.4.4a zeigt die Tiefenverteilung der Defektkonzentration für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 30 keV H-Ionen bei Raumtemperatur. Für kleine Fluenzen bis $2.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bildet sich eine geschädigte Schicht mit einem Maximum der Defektkonzentration in einer Tiefe von ca. 220 nm. Mit steigender Fluenz wächst die Defektkonzentration im Maximum an, wobei sich dessen Lage in eine Tiefe von ca. 250 nm verschiebt. Diese Tiefe entspricht der Lage des berechneten Maximums der Tiefenverteilung der H-Ionen (gestrichelte Linie) und nicht dem Maximum der berechneten Defektverteilung, welches sich bei 200 nm befindet. Für Fluenzen größer $2.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ steigt zudem die Defektkonzentration in der oberflächennäheren Schicht sprunghaft an. So verursachen die H-Ionen analog zu der Bestrahlung mit den Eigenionen Li und O eine verstärkte Diffusion von Defekten in Richtung Oberfläche.

Es ist bekannt, daß die Bestrahlung mit den sehr leichten Ionen, wie mit Wasserstoff

und Helium, zu einer Blasenbildung in der implantierten Schicht (d.h. im Maximum der Ionenverteilung) führt [50, 54]. Die Blasen erzeugen Verspannungen, wodurch die Dekanalisation in diesem Bereich erhöht ist und somit die Verschiebung des Maximums der Defektkonzentration in größere Tiefen erklärt. Mit steigender Fluenz wachsen die Blasen und somit die Verspannungen des Gitters. In Abb.4.4b ist die TEM-Aufnahme nach der Bestrahlung mit insgesamt $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ H-Ionen gezeigt. Die helle Linie, welche sich in einer Tiefe von ca. 300 nm befindet, impliziert, daß sich hier bereits ein zur Oberfläche parallel verlaufender Riss gebildet hat. Als Konsequenz der Blasenbildung und einer eingebrachten kritischen Fluenz platzen die bestrahlten Bereiche ab [50].

Dieses Phänomen der Blasenbildung und daraus resultierende Zerstörung der bestrahlten Bereiche wurde auch für Bestrahlungen bei 100 K mit Fluenzen ab $2.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ beobachtet. Bei einer Bestrahlungstemperatur von 15 K war die Schicht bis zu einer maximal untersuchten Fluenz von $2.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ erhalten geblieben. Aufgrund der tiefen Temperatur und der fehlenden thermischen Energie sind die H-Ionen nicht in der Lage zu diffundieren und sich zu Blasen zu verbinden.

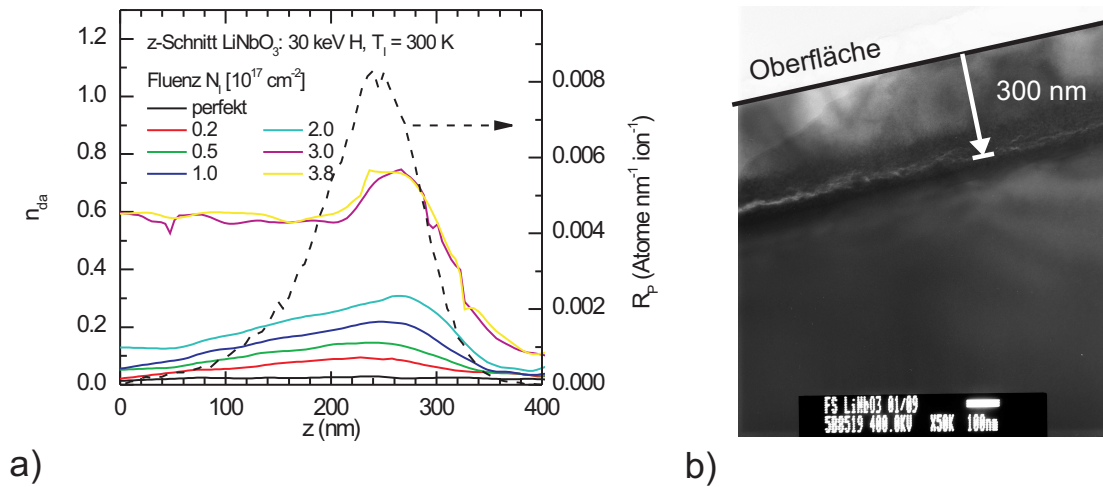


Abb. 4.4: Berechnete relative Defektkonzentration als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 30 keV H-Ionen bei Raumtemperatur a) sowie die entsprechende TEM-Aufnahme nach einer Bestrahlung mit einer Fluenz von insgesamt $3.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

4.2 Fluenzabhängigkeit

4.2.1 Raumtemperatur- und Tieftemperaturbestrahlung

In Abb.4.5 sind die gemessenen Schädenbildungskurven (gemessene Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung als Funktion der normierten Fluenz) für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt LiNbO_3 für die unterschiedlichen Bestrahlungsparameter (Temperatur und Ionenmasse) dargestellt. Die Defektkonzentration nimmt für alle Ionensorten mit steigender Fluenz stetig zu. Dabei werden für kleine Fluenzen nur Punktdefekte und Punktdefektcluster gebildet. Diese überlagern sich und agglomerieren mit steigender Fluenz bis eine Amorphisierung des Kristalles erreicht wird. In Tab.4.1 sind die Amorphisierungsfluenzen für die verschiedenen Bestrahlungsbedingungen zusammengefaßt.

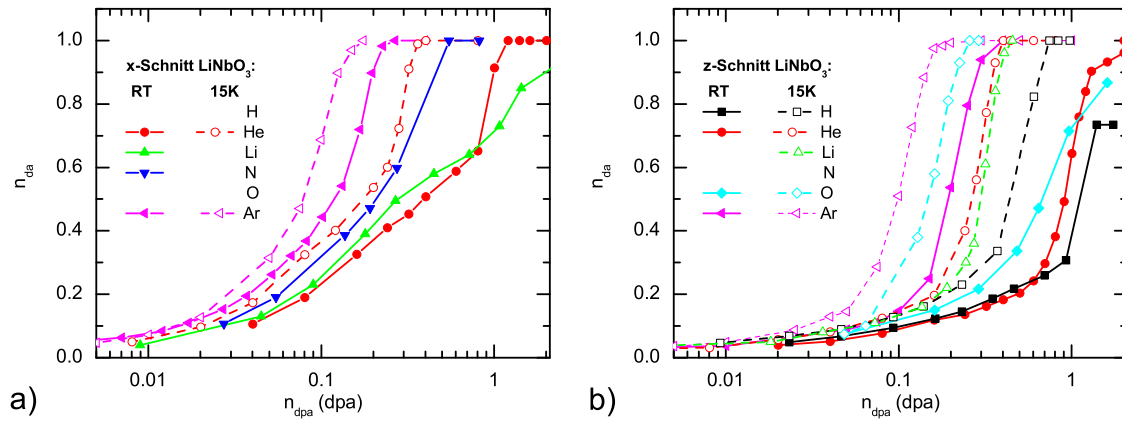


Abb. 4.5: Relative Defektkonzentration als Funktion der normierten Fluenz für die Bestrahlung von x-Schnitt a) und z-Schnitt b) LiNbO_3 mit 30 keV H-, 40 keV He-, 50 keV Li-, 140 keV N-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur sowie bei 15 K.

Einfluß der Bestrahlungstemperatur

Der Einfluß der Bestrahlungstemperatur auf die Defektbildung in LiNbO_3 wurde bei in-situ Untersuchungen mit einer Temperatur von 15 K für verschiedene Massen untersucht. Exemplarisch ist in Abb.4.6 die Schädenbildungskurve für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 350 keV Ar bei Raumtemperatur sowie bei 15 K dargestellt. Für kleine Fluenzen ($n_{dpa} < 0.05$ dpa) ist die Defektkonzentration für die Bestrahlung bei 15 K nur minimal größer als im Vergleich zur Raumtemperaturbestrahlung. Mit größer werdender Fluenz steigt die Defektkonzentration des Kristalls steil an, wobei für die Tieftemperaturbestrahlung der steile Anstieg im Vergleich zur Raumtemperaturbestrahlung bei kleineren Fluenzen beginnt. Folglich wird die Amorphisierung aus Sicht der RBS ($n_{da} = 1$) bei der Tieftemperaturbestrahlung bei einer deutlich kleineren

Fluenz erreicht ($T_I = 15$ K: 0.2 dpa, $T_I = 300$ K: 0.4 dpa). Ursache für die effektive Schädigung bei tiefen Temperaturen ist die bei der in-situ Tieftemperaturmessung unterdrückte thermische Ausheilung von Defekten.

Schnitt	Ion	Temperatur $T_I=T_M$	$N_{I,am}$ (cm^{-2})	n_{dpa} (dpa)
x	He	RT	3.0×10^{16}	1.2
		15 K	1.0×10^{16}	0.4
	Li	RT	-	-
	N	RT	2.0×10^{15}	0.55
	Ar	RT	2.7×10^{14}	0.27
		15 K	1.8×10^{14}	0.18
z	H	RT	-	-
		15 K	1.6×10^{17}	0.75
	He	RT	5.0×10^{16}	2.0
		15 K	1.0×10^{16}	0.4
	Li	15 K	5.1×10^{15}	0.46
	O	RT	-	-
		15 K	8.1×10^{14}	0.26
	Ar	RT	4.0×10^{14}	0.4
		15 K	1.8×10^{14}	0.18

Tab. 4.1: Amorphisierungsfluenzen $N_{I,am}$ und die entsprechenden normierten Fluenzen n_{dpa} für x- und z-Schnitt LiNbO_3 bestrahlt mit 30 keV H-, 40 keV He-, 50 keV Li-, 140 keV N-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur (300 K) und bei 15 K.

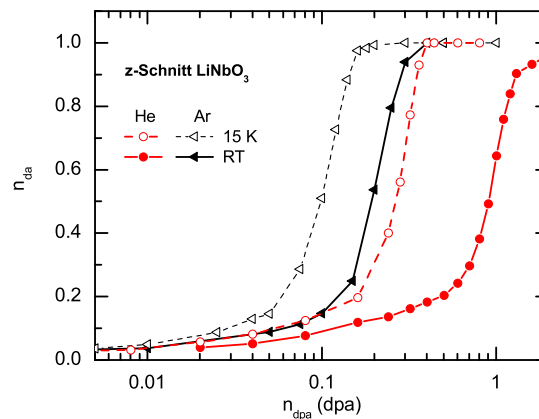


Abb. 4.6: Relative Defektkonzentration als Funktion der normierten Fluenz für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 40 keV He- und 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur sowie bei 15 K.

Die Kurven für 15 K in Abb.4.5 und Abb.4.6 spiegeln allerdings nicht die tatsächliche Schädigung wider, da die RBS-Messung bei tiefen Temperaturen einen deutlichen Einfluß auf die Defektkonzentration hatte. Der elektronische Energieeintrag der He-Meßionen während der RBS-Messung bewirkt eine erhöhte Defektmobilität [125, 126]

und somit eine Ausheilung von Defekten [127, 128]. Diese induzierte Defektausheilung kommt besonders bei tiefen Temperaturen zum Tragen, wodurch die Defektkonzentration mit zunehmender Meßladung deutlich abnimmt. Für die Korrektur der Schädenbildungskurven wurde ein spezielles Simulationsprogramm verwendet [128].

Die Kernaussagen der Temperaturabhängigkeit sowie die Schlußfolgerungen für das IBEE-Verfahren sind durch die Korrektur allerdings nicht betroffen. Deshalb werden in Anhang A die Berechnungen zur Korrektur der Schädenbildungskurven erläutert sowie die korrigierten Schädenbildungskurven diskutiert.

Schnittabhängigkeit

In Abb.4.7 sind die Ergebnisse der Bestrahlungen bei Raumtemperatur und bei Tieftemperatur von x- und z-Schnitt LiNbO₃ mit 40 keV He und mit 350 keV Ar dargestellt. Für die Bestrahlung mit 350 keV Ar bei Raumtemperatur ist zu erkennen (Abb.4.7a), daß für kleine normierte Fluenzen ($n_{dpa} < 0.15$ dpa) die gemessene Defektkonzentration für x-Schnitt kontinuierlich bis auf eine Defektkonzentration von ca. 0.6 ansteigt, während für z-Schnitt nahezu keine Defekte gemessen werden. Diese schnittabhängige Defektkonzentration ist zum Beispiel für die Bestrahlung mit N-Ionen bekannt und wurde mit der Annahme erklärt, daß ein großer Teil der versetzten Nb-Atome bevorzugt die freien Oktaederplätze des LiNbO₃-Gitters besetzt [37]. Während diese Plätze im x-Schnitt LiNbO₃ direkt im Kanal liegen, sind die Oktaederlücken im z-Schnitt durch regulär besetzte Nb- und Li-Gitterplätze vollständig verdeckt. Somit tragen die versetzten Nb-Atome auf diesen bevorzugten Plätzen zur Rückstreuerausbeute zwar bei der Kanalisierungsmessung in x-Richtung direkt bei, aber nicht bei der Messung in z-Richtung.

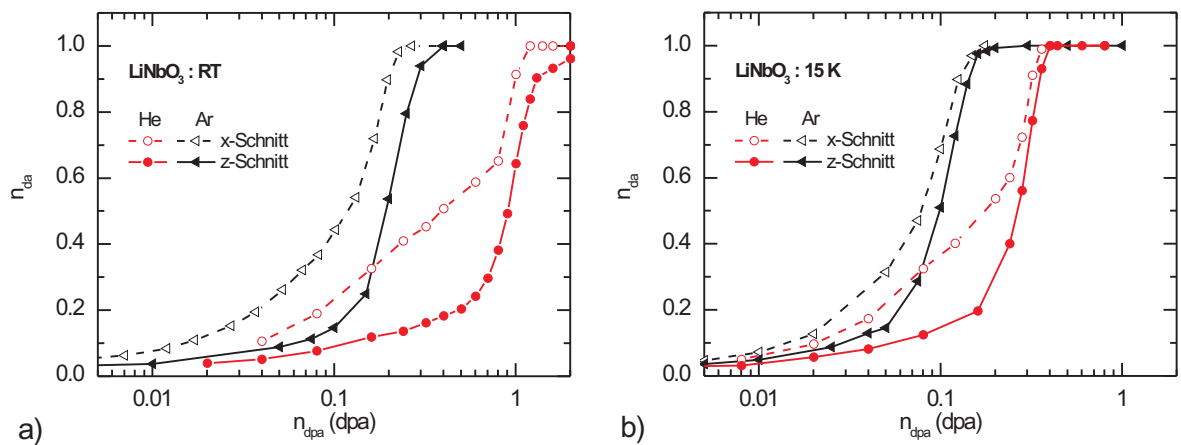


Abb. 4.7: Relative Defektkonzentration als Funktion der normierten Fluenz für die Bestrahlung von x-Schnitt z-Schnitt LiNbO₃ mit 40 keV He- und 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur a) und bei 15 K b).

Mit steigender Fluenz ($n_{dpa} > 0.15$ dpa) bilden sich Defektcluster und ausgedehnte Defekte, welche weiterhin eine starke bevorzugte Ausrichtung aufweisen. Dadurch nimmt die Defektkonzentration für z-Schnitt LiNbO_3 stark zu, allerdings besteht immer noch eine Differenz in den gemessenen Defektkonzentrationen für x- und z-Schnitt. Während die Defektkomplexe ab einer normierten Fluenz von 0.25 dpa für die RBS in x-Schnitt amorph erscheinen, ist in z-Richtung noch eine deutliche Kanalisierung vorhanden. Erst ab einer normierten Fluenz von 0.40 dpa ist die Fernordnung entlang der z-Richtung aus Sicht der RBS zerstört und die in z-Schnitt gemessene Defektkonzentration erreicht den Wert $n_{da} = 1$.

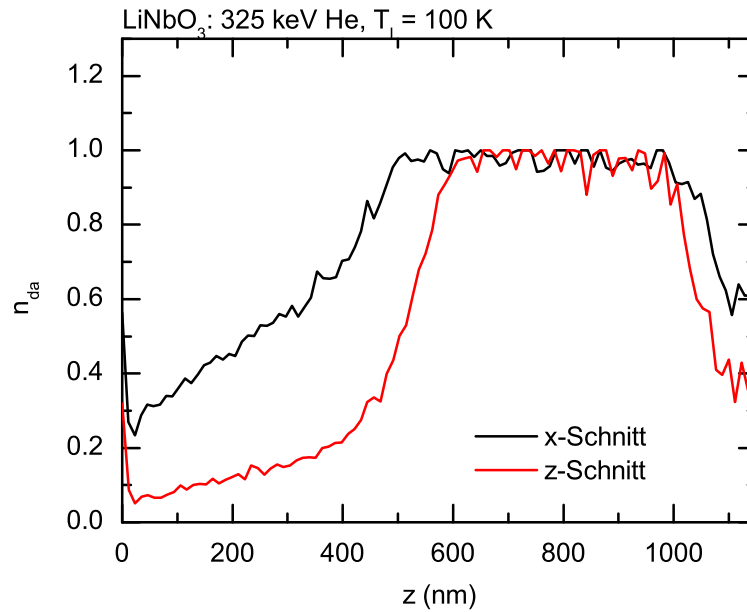


Abb. 4.8: Tiefenverteilung der Defektkonzentration für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt LiNbO_3 mit 325 keV He-Ionen bei 100 K mit einer Ionenfluenz von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

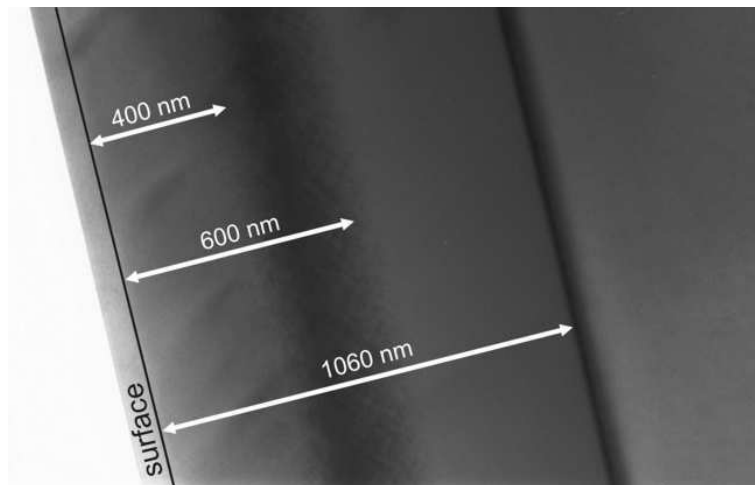


Abb. 4.9: TEM-Aufnahme der x-Schnitt Probe aus Abb.4.8.

Im Vergleich zu den Ar-Ionen ist für die Bestrahlung mit He-Ionen bei Raumtemperatur die Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration deutlich größer (vgl. Abb.4.7a). Bei der Bestrahlung mit den leichten He-Ionen werden im Gegensatz zur Bestrahlung mit Ar-Ionen vorrangig Punktdefekte erzeugt. Je größer der Anteil von Punktdefekten an der gesamten Defektkonzentration ist, desto mehr Nb-Ionen besetzen die bevorzugten freien Oktaederplätze, wodurch für leichte Ionen die Differenz in den gemessenen Defektkonzentrationen für x- und z-Schnitt wesentlich größer ist.

Abb.4.8 zeigt die gemessene Tiefenverteilung der Defektkonzentration für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt LiNbO₃ mit 325 keV He-Ionen bei 100 K und einer He-Fluenz von $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. In Abb.4.9 ist die zugehörige TEM-Aufnahme für die x-Schnitt Probe dargestellt. Bemerkenswert ist, daß die Defektstruktur eindeutig die mittels RBS gemessene Tiefenverteilung der Defektstruktur für z-Schnitt widerspiegelt und sich in vier Bereiche aufteilen läßt: eine leicht geschädigte Oberflächenschicht (0 - 400 nm), die nur Punktdefekte enthält, eine Übergangsschicht (400 - 600 nm), bei der die Defektkonzentration rasch ansteigt, eine vergrabene amorphe Schicht (600 -1060 nm) und einen anschließenden sehr schmalen Übergangsbereich zum ungeschädigten Substrat. Hier läßt sich gut erkennen, daß die im Übergangsbereich gebildeten Defektcluster in der RBS an x-Schnitt amorph wirken, obwohl der hier geschädigte Kristall immer noch eine Fernordnung besitzt, wie die vorhandene Kanalisierung bei der RBS an z-Schnitt in diesem Bereich zeigt.

Bestrahlungen von x- und z-Schnitt LiNbO₃ mit He- und Ar-Ionen bei 15 K haben ergeben (Abb.4.7b), daß die Differenz der Defektkonzentration für kleine Schädigungen zwischen x- und z-Schnitt wesentlich geringer ist und nur noch ein kleiner Teil der versetzten Atome die Oktaederlücken besetzen. Weiterhin nimmt die Differenz der Defektkonzentration zwischen x- und z-Schnitt mit steigender Fluenz stetig ab, so daß die Amorphisierung des x- und z-Schnitt-Kristalls für die gleiche bestrahlte Fluenz erreicht wird. Folglich bilden sich aus den Punktdefekten bei weiterer Bestrahlung amorphe Cluster, wodurch die Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration verschwindet. Der Vergleich zwischen Raumtemperatur- und Tieftemperaturbestrahlung zeigt, daß die Bewegung der versetzten Nb-Atome und die bevorzugte Besetzung der Oktaederlücken thermisch induziert ist. Die hohe Temperatur bewirkt einen Defektumordnungsprozeß und führt zur Bildung von ausgerichteten ausgedehnten Defektkomplexen, die stark mit der Besetzung der bevorzugten Oktaederlücken korreliert.

Massenabhängigkeit und kritische Fluenz

Für leichte Ionen ist bei gleicher Fluenz die Schädigung wesentlich kleiner als im Vergleich zur Bestrahlung mit schwereren Ionensorten. Als Folge ist die Amorphisierungsfluenz für die Bestrahlung schwerer Ionen am größten und sinkt mit steigender Masse,

so daß im hier untersuchten Massenbereich die kleinste Amorphisierungsfluenz für die Bestrahlung mit Ar-Ionen beobachtet wurde. Dies liegt an der geringeren Anzahl an primär deplatzierten Atomen (vgl. Abschn.3.1) für leichte Elemente (z.B. 40 keV He: $0.381 \text{ nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$) im Vergleich zur Bestrahlung mit schweren Elementen (z.B. 350 keV Ar: $9.446 \text{ nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$). Weiterhin treten Sekundäreffekte auf, die für unterschiedliche Massen unterschiedlich stark sind. Beispielweise nimmt die Dichte der Stoßkaskaden mit zunehmender Masse zu. In Folge dessen überlappen sich die Stoßereignisse, wodurch wesentlich mehr Defekte für die Bestrahlung mit schweren Elementen erzeugt werden. Zusätzlich ist eine Ausheilung in Folge der elektronischen Energiedeponierung für kleine Massen möglich, da das Verhältnis zwischen elektronischem und nuklearem Energieverlust mit abnehmender Masse zunimmt.

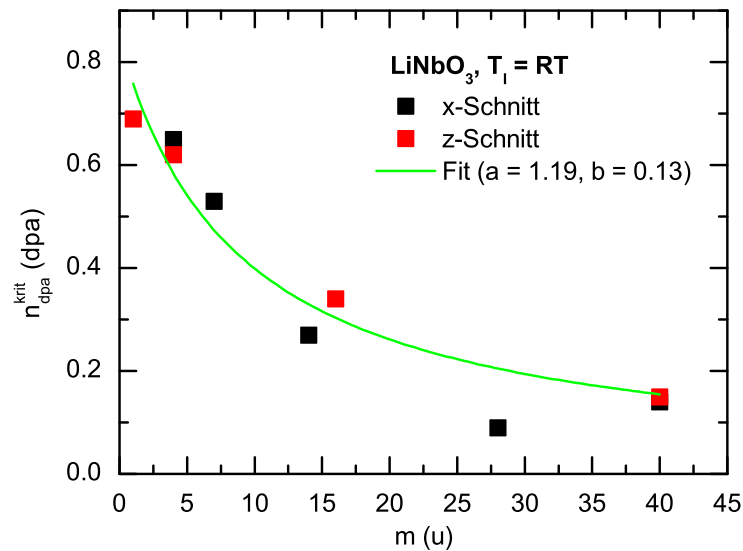


Abb. 4.10: Normierte kritische Fluenz für einen Ätzeinsatz als Funktion der Ionenmasse. Der Wert für Si wurde aus [129,130] entnommen.

Wie Ätzratenuntersuchungen zeigten (vgl. Abschn.2.2.4) existiert für die Bestrahlung mit Ar-Ionen ein kritischer Wert der Defektkonzentration $n_{\text{da}}^{\text{krit}}$, ab dem eine Erhöhung der Ätzrate beobachtet wird. Aufgrund der schnittabhängigen Defektkonzentration für die gleiche bestrahlte Fluenz beträgt der kritische Wert für x-Schnitt $n_{\text{da,krit}}^{x\text{-cut}} = 0.6$ und für z-Schnitt $n_{\text{da,krit}}^{z\text{-cut}} = 0.25$. Dies entspricht jeweils einer kritischen normierten Fluenz von $n_{\text{dpa}}^{\text{krit}} = 0.15 \text{ dpa}$. Für die Bestimmung der kritischen normierten Fluenz als Funktion der Ionenmasse wurden die $n_{\text{dpa}}^{\text{krit}}$ für die kritischen Defektkonzentrationen (x-Schnitt: $n_{\text{da}}^{\text{krit}} = 0.6$, z-Schnitt: $n_{\text{da}}^{\text{krit}} = 0.25$) aus den Schädenbildungskurven für die unterschiedlichen Ionensorten ermittelt und in Abb.4.10 über der Ionenmasse aufgetragen. Die größten normierten Fluenzen $n_{\text{dpa}}^{\text{krit}}$ sind für die leichten Elemente H und He notwendig. Mit steigender Ionenmasse nimmt $n_{\text{dpa}}^{\text{krit}}$ stark ab und geht für große Ionenmassen ($m > 30 \text{ u}$) in eine scheinbare Sättigung über. Dieser Verlauf der gemess-

senen kritischen normierten Fluenzen n_{dpa}^{krit} in Abhängigkeit von der Ionenmasse wurde gemeinsam für x- und z-Schnitt mit einer Funktion der Art:

$$n_{dpa}^{krit} = \frac{1}{a + b \cdot m}, \quad (4.1)$$

angefittet, wobei die Atommasse m in atomaren Masseneinheiten u angegeben ist. Die bestimmten kritischen Werte für die normierte Fluenz werden gut durch die gefittete Kurve beschrieben. Hiermit ist es möglich, die Werte von n_{dpa}^{krit} für einen weiten Bereich der Ionenmasse abzuschätzen, ohne zeitaufwendige Defektuntersuchungen durchführen zu müssen.

4.2.2 Bestrahlung bei 100 K

In-situ Tieftemperaturbestrahlungen haben im Vergleich zur Raumtemperaturbestrahlung den Vorteil, daß wesentlich kleinere Fluenzen für die gleiche Schädigung benötigt werden. Allerdings haben Bestrahlungen bei 15 K den Nachteil, daß sie experimentell sehr aufwendig zu realisieren sind. Temperaturen von ca. 100 K während der Bestrahlung lassen sich mittels flüssigem Stickstoff wesentlich einfacher realisieren und handhaben. Im Falle konkreter Anwendungen der Bestrahlung zur Materialmodifikation zum Beispiel für das IBEE-Verfahren findet die weitere Prozessierung (z.B. naßchemisches Ätzen) bei Raumtemperatur statt. Deshalb ist die Kenntnis über die verbliebene Defektkonzentration nach Erwärmung auf Raumtemperatur wichtig. Daher wurde x-Schnitt LiNbO₃ mit 40 keV He-Ionen bei 100 K mit verschiedenen Fluenzen einzeln bestrahlt und die Defektkonzentrationen anschließend nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur bestimmt.

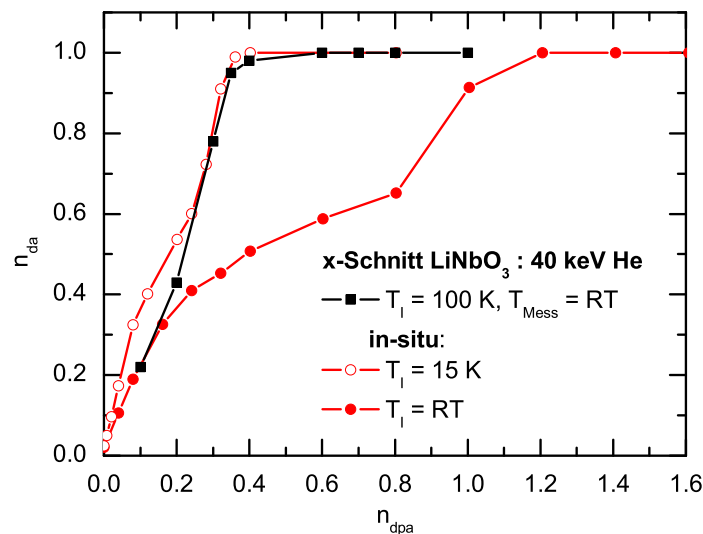


Abb. 4.11: Relative Defektkonzentration für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ bei 15 und 100 K sowie bei Raumtemperatur mit He-Ionen.

Die im Maximum der Tiefenverteilung genommenen Defektkonzentrationen sind in Abb.4.11 als Funktion der normierten Fluenz aufgetragen. Zum Vergleich sind die Schädigungskurven der in-situ Experimente bei 15 K und Raumtemperatur aus dem vorherigen Abschnitt mit eingezeichnet.

Für normierte Fluenzen unterhalb 0.20 dpa ist die Defektkonzentration kleiner als die Defektkonzentration für die in-situ Tieftemperaturuntersuchung, aber identisch zur Defektkonzentration aus dem in-situ Raumtemperaturexperiment. In diesem Bereich liegt die Defektkonzentration unterhalb 40% für x-Schnitt, was darauf hinweist, daß zum großen Teil nur Punktdefekte und nur wenige Defektcluster erzeugt wurden, die im Falle der Bestrahlung bei 100 K teilweise bei der Erwärmung auf Raumtemperatur ausgeheilt sind. Ab einer normierten Fluenz von 0.20 dpa steigt die Defektkonzentration stärker als die in-situ Schädigungskurven an, wodurch die Differenz zur in-situ Tieftemperaturmessung mit steigender Fluenz immer kleiner wird. Ab einer normierten Fluenzen von 0.25 dpa sind die Defektkonzentrationen für 100 K nahezu identisch zur Bestrahlung bei 15 K. Im Gegensatz dazu ergibt sich ein immer größer werdender Unterschied zur Defektkonzentration für die in-situ Raumtemperaturbestrahlung. Dies zeigt, daß die nun bei 100 K vermehrt gebildeten Defektkomplexe thermisch wesentlich stabiler sind und entsprechend weniger stark ausheilen.

Als Konsequenz erscheint der Kristall für die Bestrahlung bei 100 K ab einer normierten Fluenz von 0.6 dpa amorph. Diese Fluenz ist zwar minimal größer als bei der in-situ Tieftemperaturmessung (0.4 dpa), aber ist wesentlich geringer als für die in-situ Raumtemperaturuntersuchung (1.2 dpa). Somit kann für die Bestrahlungen mit He-Ionen im IBEE-Prozeß eine Ersparnis bei der Implantationszeit um einen Faktor von mindestens zwei erreicht werden, wenn die Bestrahlungen anstatt bei Raumtemperatur bei 100 K durchgeführt werden. Zudem wird nahezu die gleiche Schädigung für die Bestrahlung bei 100 K wie bei 15 K erzeugt, so daß sehr tiefe Temperaturen kleiner 100 K nicht notwendig sind.

4.3 Thermisch induzierte Defektausheilung

4.3.1 Zeitabhängigkeit

Die Abhängigkeit der thermisch induzierten Defektausheilung von der Temperatur wurde an x- und z-Schnitt LiNbO₃ untersucht, welches bei 100 K mit 200 keV He-Ionen und einer Fluenz von $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ sowie $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bestrahlt wurde. RBS-Messungen wurden direkt nach der Bestrahlung bei 100 K in-situ sowie nach der Erwärmung auf Raumtemperatur durchgeführt. Die bei 100 K und bei Raumtemperatur gemessenen Tiefenverteilungen der Defektkonzentration für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt mit einer Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ sind in Abb.4.12 dargestellt.

Durch die Bestrahlung hat sich eine vergrabene geschädigte Schicht mit einem Maximum der Defektkonzentration in einer Tiefe von ca. 600 nm gebildet. Aufgrund der schon beschriebenen Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration beträgt die maximale Defektkonzentration für eine Messtemperatur von 100 K für x-Schnitt ca. $n_{da} = 0.55$ und für z-Schnitt hingegen nur $n_{da} = 0.32$. Nach der Erwärmung auf Raumtemperatur erhöht sich die Defektkonzentration für x-Schnitt auf $n_{da} = 0.63$, währenddessen sich die Defektkonzentration für z-Schnitt auf $n_{da} = 0.26$ verringert. In Abb.4.13 sind die zugehörigen TEM-Aufnahmen für x- und z-Schnitt-LiNbO₃ gezeigt. Die Defektstrukturen sind für x- und z-Schnitt identisch und belegen, daß es sich bei der Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration, wie angenommen, um einen reinen Meßeffect während der RBS handelt. Wie in der Abbildung ersichtlich, kann die Defektstruktur in drei Bereiche eingeteilt werden. Die erste Schicht (Oberflächenschicht), beginnend von der Oberfläche bis in eine Tiefe von ungefähr 570 nm, enthält nur Punktdefekte. Diesem Bereich schließt sich die stark geschädigte Schicht an, die bis in eine Tiefe von 680 nm reicht. Die hochaufgelösten TEM-Aufnahmen zeigen eine wolkige Struktur, die auf das Vorhandensein von Defektclustern schließen läßt. Die dritte Schicht liegt zwischen 680 nm und 760 nm und entspricht der Tiefe der implantierten Ionen mit einer projizierten Reichweite von ca. 690 nm (SRIM2003). Aufgrund der hohen Ionenfluenz (10^{16} cm^{-2}) ist dieser Bereich durch Gitterverspannungen gekennzeichnet.

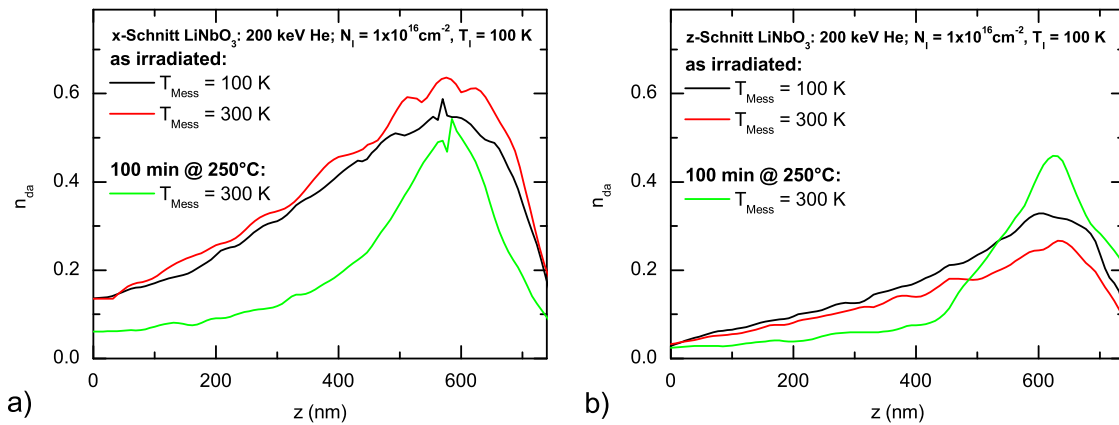


Abb. 4.12: Tiefenverteilung der Defektkonzentration für x-Schnitt a) und z-Schnitt LiNbO₃ b) gemessen bei 100 K sowie nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur für die Bestrahlung mit 200 keV He-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Zusätzlich wurde nach der Ausheilung bei 250°C für 100 min gemessen.

Aus der Differenz der Defektkonzentrationen für x- und z-Schnitt ergibt sich, daß sich direkt nach der Bestrahlung bei 100 K ca. 20% der deplatzierten Nb-Atome auf den freien Oktaederplätzen befinden. Dieser Anteil verdoppelt sich bei der Erwärmung auf Raumtemperatur aufgrund der thermisch erhöhten Mobilität der deplatzierten Nb-Atome, wodurch sich mehr Atome auf die Oktaederlücken begeben können, auf 40%. Die anschließende thermische Ausheilung der Proben wurde bei 250 bzw. 300°C für

unterschiedliche Zeiten durchgeführt. In Abb.4.12 sind die Tiefenverteilungen der Defektkonzentration für die Bestrahlung mit $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ He-Ionen nach einer Ausheilung bei 250°C für 100 min ebenfalls mit dargestellt. Für kleine Schädigungen (bis in eine Tiefe von ca. 500 nm) hat die Defektkonzentration sowohl für x- als auch für z-Schnitt aufgrund der Ausheilung von Punktdefekten in der Oberflächenschicht abgenommen. Ein völlig anderes Verhalten der Defektkonzentration liegt in der stark geschädigten Schicht vor. Während die Defektkonzentration für x-Schnitt bei der Erwärmung zunahm, hat sie nun von $n_{da} = 0.63$ auf $n_{da} = 0.51$ abgenommen. Im Gegensatz dazu ist die Defektkonzentration für z-Schnitt, die zuvor bei der Erwärmung abnahm, nach der thermischen Behandlung von $n_{da} = 0.26$ auf $n_{da} = 0.45$ drastisch angestiegen.

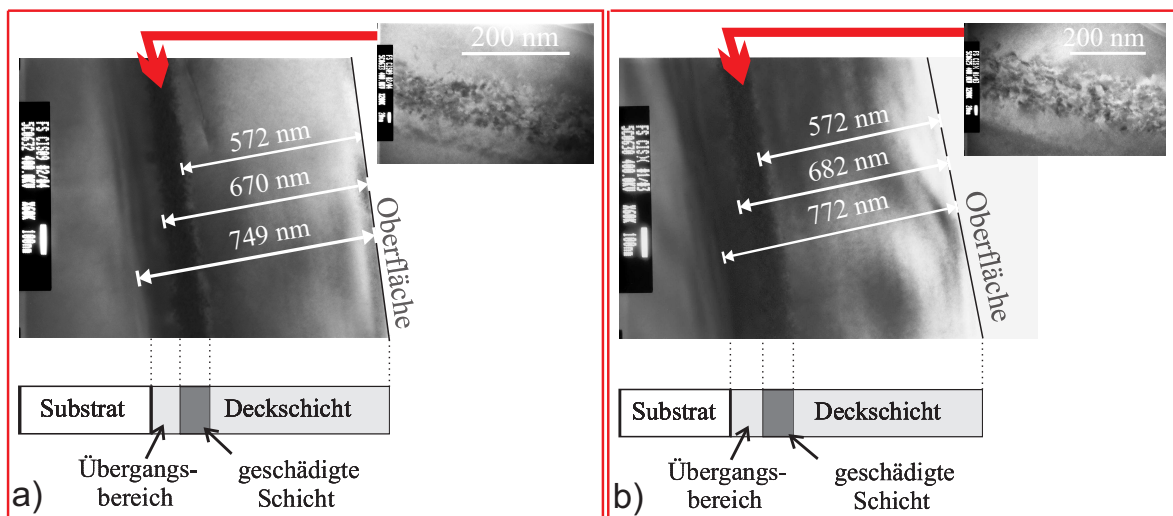


Abb. 4.13: TEM-Aufnahmen von x-Schnitt a) und z-Schnitt LiNbO₃ b) nach der Bestrahlung bei 100 K mit 200 keV He-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

In Abb.4.14 sind die zugehörigen TEM-Aufnahmen für die Ausheilung bei 250°C dargestellt. In der z-Schnitt Probe (Abb.4.14b) ist deutlich zu erkennen, daß sich in der stark geschädigten Schicht ausgedehnte Defektstrukturen gebildet haben, wobei die Bildung von Versetzungsschleifen am wahrscheinlichsten ist. Diese sind wie an einer Perlenschnur aufgereiht und befinden sich alle in der gleichen mittleren Tiefe von ca. 640 nm. Der Abstand zwischen den einzelnen Versetzungsschleifen beträgt jeweils ca. 120 nm. Wie die Verspannungsfelder erkennen lassen, sind die Versetzungen zudem bevorzugt senkrecht zur z-Schnitt Oberfläche und parallel zur x-Richtung angeordnet. In der TEM-Aufnahme der x-Schnitt Probe (Abb.4.14a) zeigt sich jedoch ein Riss, der parallel zur Oberfläche in einer Tiefe von ca. 770 nm verläuft. Es ist allerdings bekannt, daß die Superposition der Spannungsfelder von Versetzungsschleifen zu Rissen entlang der Versetzung führen kann. Demnach haben sich in der x-Schnitt Probe ebenfalls Versetzungsschleifen gebildet, die zur x-Richtung parallel angeordnet waren und den Riss verursachten.

Die Skizzen in Abb.4.14 verdeutlichen schematisch die Lage der orientierten Verset-

zungsschleifen im Kristall. Das Gitter ist entlang der z-Richtung infolge der Versetzungsschleifen verzerrt, wodurch die Rückstreuung und Dekanalisation entlang dieser Richtung stark erhöht ist. Im Gegensatz hierzu ist das Gitter entlang der x-Richtung im Wesentlichen nicht beeinflusst und die Rückstreuung und Dekanalisation ist demnach nicht erhöht. Die bevorzugte Ausrichtung von ausgedehnten Versetzungen bewirkt somit richtungsabhängige Verspannungen, die zu einem schnittabhängigen Rückstreu- und Dekanalisationsverhalten führen.

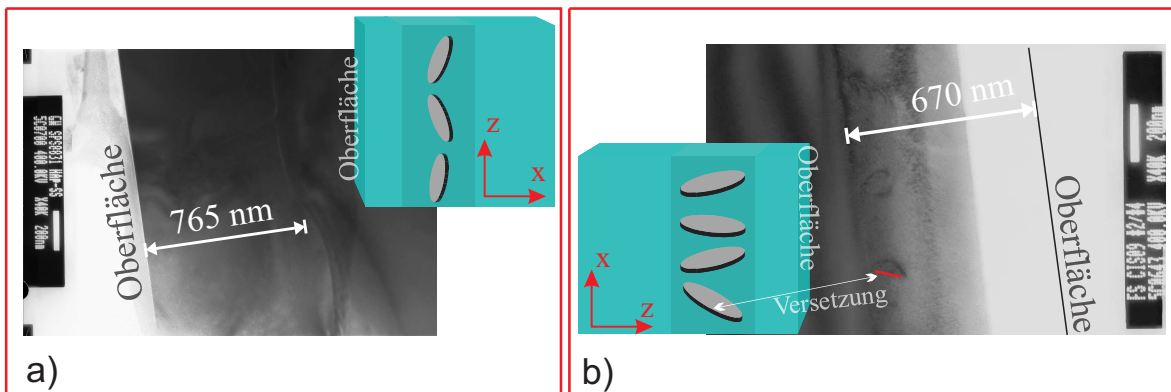


Abb. 4.14: TEM-Aufnahmen von x-Schnitt a) und z-Schnitt LiNbO₃ b) nach der Bestrahlung bei 100 K mit 200 keV He-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und einer thermischen Ausheilung für 100 min bei 250°C. Während der Proben-Präparation bei der Probe in b) eine dünne Oberflächenschicht abgetragen, weshalb die Probe erst in einer größeren Tiefe beginnt.

Die Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung für die Ausheilung bei 250°C ist in Abb.4.15a für unterschiedliche Ausheilzeiten dargestellt. Für die große Fluenz ist bis zu einer Temperzeit von 10 min die Defektkonzentration für x- und z-Schnitt zunächst unverändert. Für Ausheilzeiten größer als 10 min nimmt die Defektkonzentration für x-Schnitt kontinuierlich ab, während die Defektkonzentration für z-Schnitt zunächst drastisch ansteigt. Nach einer Ausheilzeit von ca. 120 min geht die Defektkonzentration für z-Schnitt in eine Sättigung über.

Das schnittabhängige Verhalten der Defektkonzentration läßt sich wie folgt erklären. Nach der Bestrahlung bei 100 K ist die Differenz zwischen den Defektkonzentrationen für x- und z-Schnitt durch die bevorzugte Besetzung der freien Oktaederlücken bestimmt. Diese sind im Gegensatz zur z-Richtung in x-Richtung vollständig für die RBS sichtbar, wodurch für x-Schnitt eine erhöhte Defektkonzentration gemessen wird. Infolge der Erwärmung auf Raumtemperatur und die dadurch thermisch induzierte Bewegung der Defekte erhöht sich der Anteil der deplatzierten Nb-Atome auf den bevorzugten Plätzen und somit die Differenz in der Rückstreuerausbeute zwischen x- und z-Schnitt LiNbO₃. Die nachträgliche thermische Behandlung bewirkt anschließend eine teilweise Diffusion und Ausheilung von Defekten sowie die Bildung von ausgedehnten und ausgerichteten Versetzungen. Folglich sinkt zunächst die Defektkonzentration für

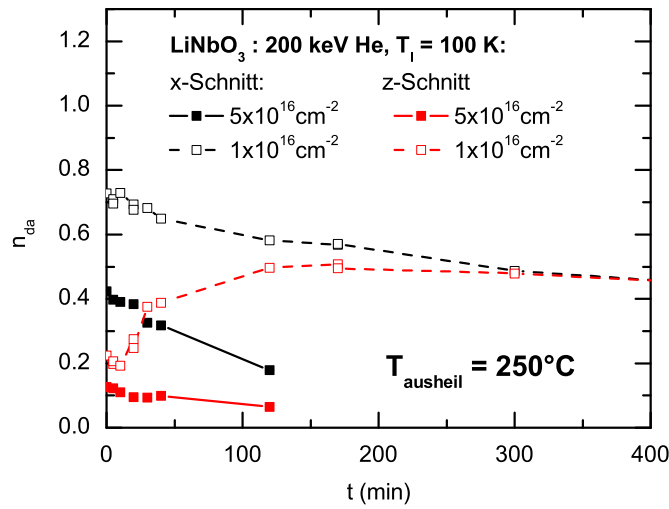


Abb. 4.15: Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung für die Ausheilung bei 250°C als Funktion der Ausheilzeit für die Bestrahlung von LiNbO₃ bei 100 K mit 200 keV He-Ionen.

beide Schnitte aufgrund der Ausheilung. Allerdings führen die sich bildenden ausgerichteten Versetzungsschleifen gleichzeitig zu einer Erhöhung der Rückstreuung entlang der z-Richtung, wodurch die Abnahme der gemessenen Defektkonzentration der z-Schnitt Probe kompensiert wird. Mit zunehmender Temperzeit werden die Versetzungen und somit die richtungsabhängigen Verzerrungen des Gitters größer, wodurch die Defektkonzentration in z-Schnitt LiNbO₃ weiter ansteigt. Nach ca. 120 min Ausheilzeit sind die Versetzungen stabil in ihrer Größe und die Defektkonzentration steigt nicht weiter an.

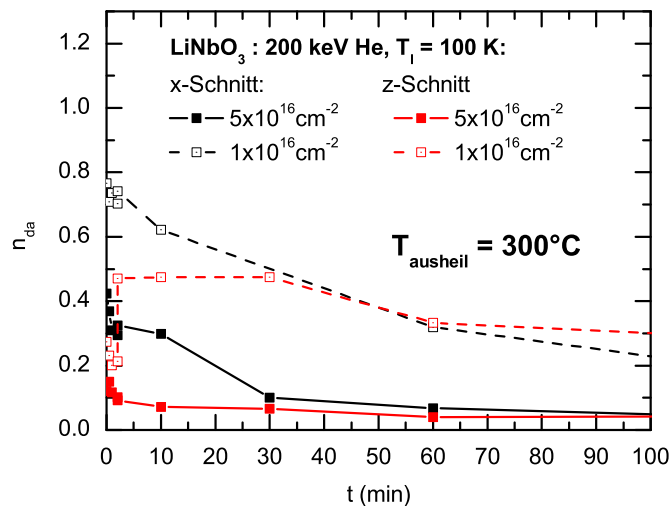


Abb. 4.16: Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung für die Ausheilung bei 300°C als Funktion der Ausheilzeit für die Bestrahlung von LiNbO₃ bei 100 K mit 200 keV He-Ionen.

In Abb.4.15 ist zudem für die Bestrahlung mit der kleineren Fluenz von 5x10¹⁵ cm⁻² He-Ionen die Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung nach der Ausheilung

bei 250°C für unterschiedliche Zeiten dargestellt. Neben der im Vergleich zur höheren Fluenz wesentlich geringeren Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung zeigt sich außerdem für x- und z-Schnitt eine Abnahme der Defektkonzentration mit zunehmender Ausheilzeit. Dies bedeutet, daß für kleine Defektkonzentrationen die Defekte ausheilen, wie dies in der Oberflächenschicht bei der Bestrahlung mit $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ebenfalls beobachtet wurde (vgl. Abb.4.12). Demnach muß eine bestimmte Defektkonzentration für die Bildung der ausgerichteten Versetzungen vorliegen.

Das gleiche Verhalten der Defektkonzentration wurde auch bei der Ausheilung bei 300°C festgestellt. Aufgrund der höheren thermischen Energie laufen die Umordnungsprozesse der Defekte wesentlich schneller ab, wie dies in Abb.4.16 zu sehen ist.

4.3.2 Fluenzabhängigkeit

Für die Untersuchung des Ausheilverhaltens in Abhängigkeit von der Ionenfluenz für eine feste Temperatur und Ausheilzeit wurde x-Schnitt LiNbO₃ mit 40 keV He-Ionen bei 100 K sowie mit 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur mit unterschiedlichen Fluenzen bestrahlt. Die thermische Behandlung wurde bei einer Temperatur von 300°C für 30 min durchgeführt.

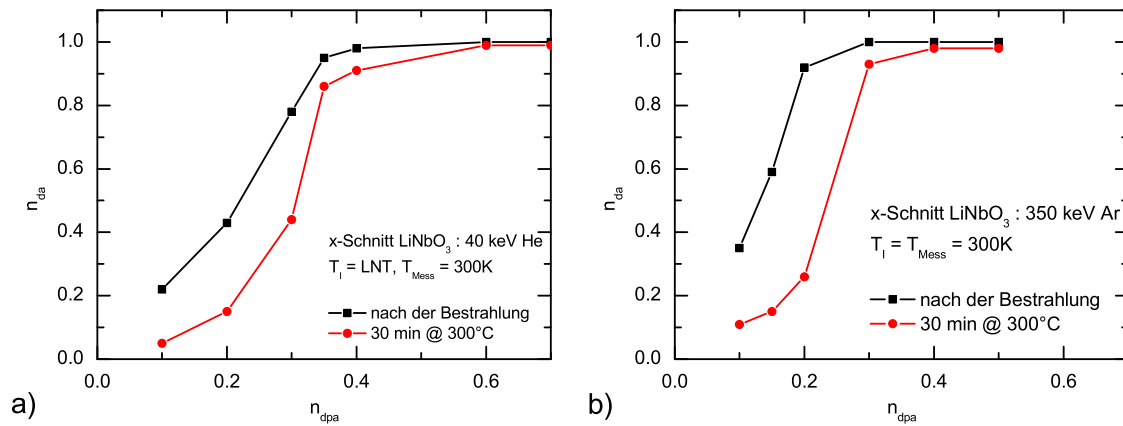


Abb. 4.17: Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung als Funktion der normierten Fluenz für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 40 keV He bei 100 K a) und mit 350 keV Ar-Ionen bei Raumtemperatur sowie nach einer Ausheilung bei 300°C für 30 min.

Abb.4.17a zeigt die Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung als Funktion der normierten Fluenz nach der Bestrahlung bei 100 K mit 40 keV He-Ionen, sowie nach einer Ausheilung für 30 min bei 300°C. Die entsprechende Darstellung für die Raumtemperaturbestrahlung mit 350 keV Ar-Ionen ist in Abb.4.17b zu sehen. Es ist zu erkennen, daß für beide Ionensorten eine deutliche Abnahme der Defektkonzentration nach der thermischen Behandlung über dem gesamten Schädigungsbereich stattgefunden hat. Aus den Kurven wurde nun der relativ ausgeheilte Anteil δ^{anneal} gemäß der Gleichung:

$$\delta^{anneal} = \frac{n_{da}^{as-irr.} - n_{da}^{anneal}}{n_{da}^{as-irr.}}, \quad (4.2)$$

berechnet. Diese ist in Abb.4.18 als Funktion der Ausgangsdefektkonzentration $n_{da}^{as-irr.}$ aufgetragen.

Es zeigt sich eine unterschiedliche Abhängigkeit des relativ ausgeheilten Anteils von der Ausgangsdefektkonzentration für die Bestrahlung mit He- und mit Ar-Ionen. Für die Bestrahlung mit He-Ionen ist δ^{anneal} für kleine Schädigungen am größten. So heilen für eine Ausgangsdefektkonzentration von 0.2 fast 80% der erzeugten Defekte aus. Mit zunehmender Defektkonzentration nimmt der ausgeheilte Anteil näherungsweise linear ab, so daß für das amorphe Material ($n_{da} = 1$) keine Ausheilung mehr gemessen werden konnte. Daraus kann man schließen, daß sich für höhere Fluenzen Defektkomplexe (ausgedehnte Defekte) bilden, die thermisch wesentlich stabiler sind, was mit den Betrachtungen im vorherigen Abschnitt gut übereinstimmt. So zeigt sich für die Berechnung des entsprechenden ausgeheilten Anteils aus dem vorherigen Abschnitt (Temperung für 30 min bei 300°C) eine gute Übereinstimmung.

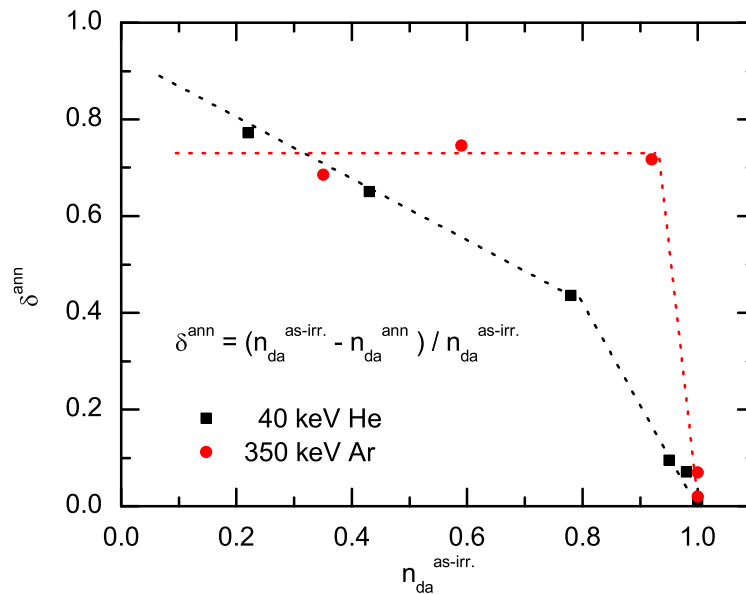


Abb. 4.18: Relative Ausheilung als Funktion der Ausgangsschädigung für die Bestrahlung mit 350 keV Ar bei Raumtemperatur und 40 keV He bei 100 K. Die thermische Behandlung war für 30 min bei 300°C.

Für die Bestrahlung mit Ar-Ionen hingegen bewirkt die nachträgliche Ausheilung bei 300°C für 30 min eine von der Defektkonzentration unabhängigen relativen ausgeheilten Anteil δ^{anneal} . Erst oberhalb einer Defektkonzentration von 0.95 nimmt der ausgeheilte Anteil abrupt ab, so daß ebenfalls für amorphisiertes LiNbO₃ keine mit der RBS messbare Ausheilung mehr stattfindet.

Die Unterschiede in den beiden Bestrahlungen sind die unterschiedlichen Massen der

He- und Ar-Ionen sowie die unterschiedlichen Bestrahlungstemperaturen (He: 100 K; Ar: Raumtemperatur). Es ist bekannt, daß schwere Ionen im Vergleich zu leichten Ionen bei gleicher Bestrahlungstemperatur stabilere Defekte bilden. Daher sind als Ursache für das unterschiedliche Ausheilverhalten von Ar- und He-bestrahlten LiNbO_3 die verschiedenen Bestrahlungstemperaturen am wahrscheinlichsten. Während der Erwärmung von 100 K auf Raumtemperatur und nachträgliche Ausheilung findet für die mit He-Ionen bestrahlten eine Umordnung von Defekten statt, woraus sich ausgedehnte Defekte bilden. Bei der Bestrahlung mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur bilden sich scheinbar erst für sehr hohe Fluenzen thermisch stabilere Defekte.

4.4 Ätzraten

Für die Untersuchung der Ätzrate von amorphem Material nach der Bestrahlung mit leichten Ionen wurde x-Schnitt LiNbO_3 mit H-Ionen und mit He-Ionen bestrahlt. Leichte Ionen (H, He) besitzen im Vergleich zu schweren Ionen (Ar) eine wesentlich größere Eindringtiefe bei gleicher Energie. Dies ist für die Herstellung von tiefen Strukturen mittels IBEE von großer Bedeutung, da mittels Ar-Bestrahlung die erzielbare Strukturtiefe auf ca. 500 nm (max. Energie ca. 700 keV) pro Ätzschritt beschränkt ist (vgl. Abschn.2.3). Wie die Defektuntersuchungen zeigten, ist für Wasserstoff allerdings eine Bestrahlungstemperatur von 15 K erforderlich, um die Blasenbildung und somit die Zerstörung der implantierten Schicht zu verhindern (vgl. Abschn.4.2.1). Aufgrund der geringen Masse von He sind für eine Amorphisierung hohe Fluenzen nötig. Um den zeitlichen Aufwand zu verringern, wurde deshalb die He-Bestrahlung bei 100 K durchgeführt (Abschn.4.2.2).

Unter Verwendung von Energie-Fluenz-Serien, wie sie in Abb.4.19 gezeigt sind, wurden dicke amorphe Schichten erzeugt. Dies ermöglicht über einen großen Tiefenbereich eine konstante Schädigung, die eine konstante Ätzrate besitzt. Die Energien betrugen zwischen 30 keV und 90 keV für die H-Bestrahlung sowie zwischen 20 keV und 325 keV für die He-Bestrahlung. Die Fluenzen wurden so gewählt, daß über einen großen Tiefenbereich die normierte Fluenz konstant 1 dpa betrug. Die H-Ionen besitzen für eine Energie von 30 keV bereits eine Eindringtiefe von 220 nm. Um auch die Oberfläche zu schädigen, wurde die Probe zusätzlich mit Ar-Ionen entsprechender Energie bestrahlt und geschädigt. Abb.4.20a zeigt die berechneten Summenprofile sowie die gemessenen Defektprofile für die Bestrahlung mit H- und He-Ionen. Laut Berechnung ergeben sich Schichtdicken mit einer konstanter Schädigung von ca. 500 nm für die H-Bestrahlung und von ca. 1000 nm für die He-Bestrahlung. Für die He-Ionen stimmt die gemessene Tiefenverteilung gut mit der berechneten überein. Im Gegensatz dazu ist für die Bestrahlung mit H-Ionen die gemessene amorphe Schicht ca. 200 nm breiter als in der Berechnung vorhergesagt.

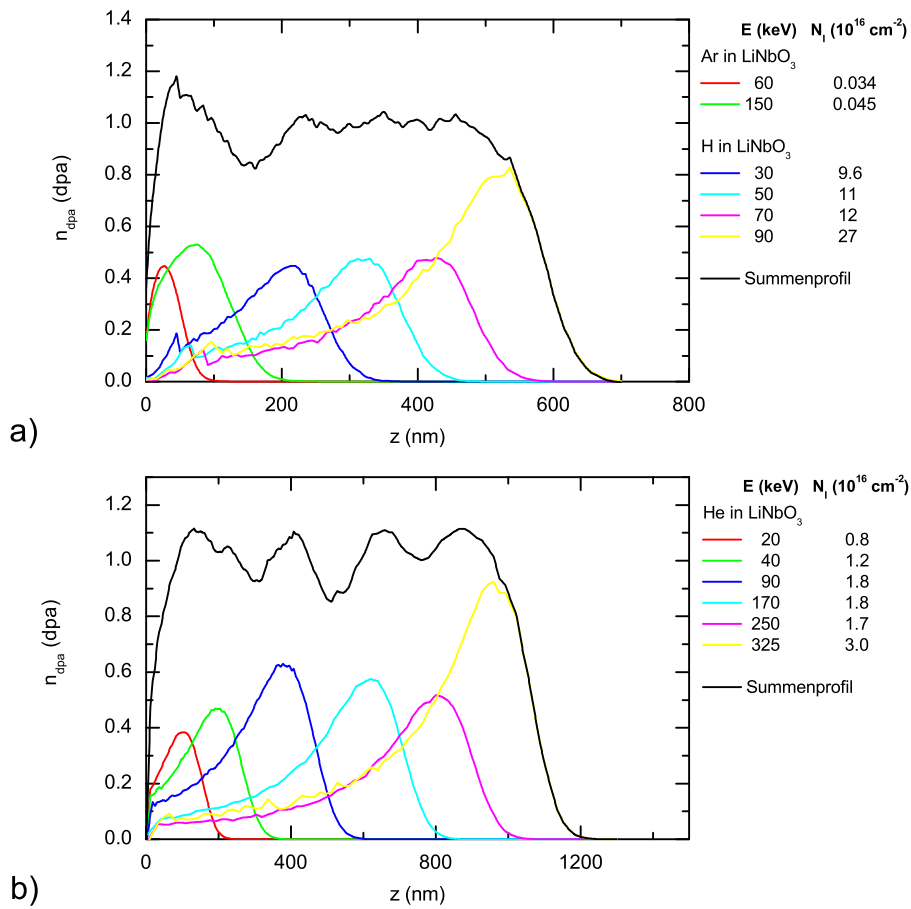


Abb. 4.19: Zahl der deplazierten Atome pro Gitteratom n_{dpa} , berechnet aus der Zahl der Versetzungen N_{displ} aus SRIM2003, als Funktion der Tiefe z für die Bestrahlung von LiNbO₃ mit der H-Energie-Fluenz Serie a) und der He-Energie-Fluenz Serie b). Die Fluenzen wurden so gewählt, daß sich für das berechnete Summenprofil im Plateau $n_{dpa} = 1$ dpa ergibt.

Aufgrund der geringeren Dichte von geschädigtem LiNbO₃ erfolgt innerhalb des bestrahlten Volumens V mit einer Schichtdicke h eine Volumenexpansion ΔV , die als Stufenhöhe Δh mittels Höhenprofilometer zwischen unbestrahltem und bestrahltem Bereich gemessen werden kann. Die relative Volumenexpansion ν ist dabei näherungsweise durch:

$$\nu = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta h}{h}, \quad (4.3)$$

gegeben. In Tab.4.2 sind die gemessenen Stufenhöhen und die daraus berechneten relativen Volumenexpansionen ν aufgetragen. Die relative Volumenexpansion für die Bestrahlung mit He-Ionen betrug ca. 10% und stimmt mit früheren Ergebnissen für amorphisiertes Material gut überein. Im Gegensatz dazu betrug ν für die H-Energie-Fluenz-Serie ca. 19% und ist somit fast zweimal so groß wie für die vorherigen Untersuchungen zur Defekterzeugung und zum Ätzverhalten nach Ar-Bestrahlung.

Geätzt wurden die Proben anschließend in einer 3.7%igen HF-Lösung und einer Säure-

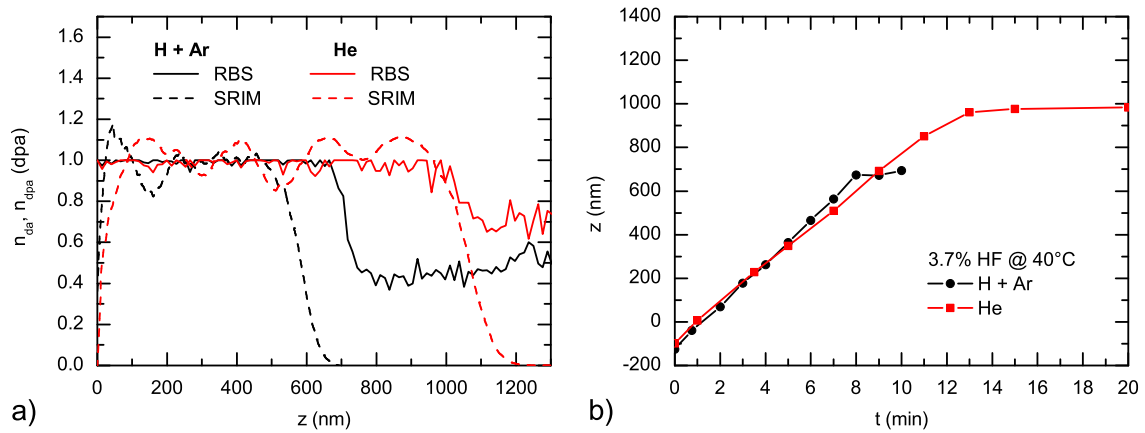


Abb. 4.20: Simulierte Defektverteilung und gemessene Defektkonzentration für die H- und He-Energie-Fluenz-Serie in x-Schnitt LiNbO₃ a). Geätzte Tiefe als Funktion der Ätzzeit für die Bestrahlung mit H- und He-Ionen. Geätzt wurde mit 3.7%iger HF bei 40°C b).

temperatur von 40°C. Die zeitliche Entwicklung der Ätztiefe für beiden Proben ist in Abb.4.20b dargestellt. Es ist zu beachten, daß die Ätzkurven nicht bei einer Tiefe von $z = 0$ nm beginnen, da die bestrahlten Bereiche vor dem Ätzen eine deutliche Aufwölbung aufwiesen (vgl. Tab.4.2). Für die He-Energie-Fluenz-Serie zeigte sich ein lineares Anwachsen der geätzten Tiefe mit der Ätzdauer über einen Tiefenbereich von ca. 1020 nm (incl. Aufwölbung), was der Dicke der amorphen Schicht entspricht. Die gemittelte Ätzrate in diesem Bereich ergab sich zu 86 nm min^{-1} . Für Tiefen größer als 1020 nm nimmt der Anstieg der Ätzkurve und somit die Ätzrate entsprechend der sinkenden Defektkonzentration stark ab, bis nur noch ein vernachlässigbarer Abtrag stattfindet.

Energie-Fluenz-Serie	h aus RBS (nm)	Stufenhöhe Δh (nm)	rel. Volumenexp. ν (%)
H-Serie	660	125	19
He-Serie	970	98	10

Tab. 4.2: Aufgelistet sind die aus der Berechnung (SRIM) bestimmten amorphen Schichtdicken, die gemessene Stufenhöhe sowie die daraus berechnete relative Volumenausdehnung für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit einer H-Energie-Fluenz-Serie sowie mit einer He-Energie-Fluenz-Serie.

Auch für die Bestrahlung mit H-Ionen konnte eine konstante Ätzrate über einen großen Tiefenbereich festgestellt werden. So betrug die Ätzrate von der Oberfläche beginnend bis in eine Tiefe von 800 nm im Schnitt 98 nm min^{-1} . Dieser Tiefenbereich stimmt sehr gut mit der Dicke der geschädigten Schicht überein, welche mit RBS gemessen wurde, aber ca. 200 nm breiter ist als die berechnete geschädigte Schicht. Die Ursache für die wesentlich breitere amorphe Schicht ist die sehr große Anzahl an implantierten H-Ionen (10^{17} cm^{-2}), die gerade für die höchste Energie (projizierte Reichweite: 530 nm) am größten war. Die implantierten Ionen führen zu Verzerrungen im Gitter und somit

zu starken Verspannungen im Kristall, die eine erhöhte Dekanalisation aufweisen. Diese Spannungen haben eine erhöhte Ätzrate zur Folge, wie sie für die CIS-Technik angewendet werden. Weiterhin ist aus den Defektuntersuchungen bekannt, daß die implantierten H-Ionen die Defektbildung beeinflussen, wodurch aufgrund der großen Anzahl an eingebrachten H-Ionen eine größere Schädigung in diesem Tiefenbereich erzeugt wird.

Das naßchemische Ätzen von mittels H- und He-Ionen amorphisiertem LiNbO_3 zeigt, daß der Bestrahlungsprozeß beim IBEE-Verfahren nicht nur mit schweren Ionen (Ar) sondern auch mit leichten Ionen (H, He) durchgeführt werden kann. Dies ermöglicht die Herstellung dickerer amorpher Schichten und somit tiefere Strukturen im Vergleich zur Ar-Bestrahlung. Weiterhin zeigt die Untersuchung, daß eine Vielzahl von Ionen für die Bestrahlung bei der IBEE-Technik verwendet werden kann.

4.5 Schlußfolgerungen

Aus den Untersuchungen zum nuklearen Energieverlust lassen sich einige für die Strukturierung wichtige Erkenntnisse ziehen.

- Geschädigtes x- und z-Schnitt LiNbO_3 besitzt für die gleichen Bestrahlungsbedingungen die identische Defektstruktur in TEM-Aufnahmen. Demnach ist die Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration ein reiner Meßeffect. Daraus folgt weiterhin, daß die kritische normierte Fluenz $n_{dpa,krit}$, ab der eine Erhöhung der Ätzrate (3.7% HF, 40°C) eintritt, unabhängig vom Kristallschnitt ist. Die kritische normierte Fluenz spielt besonders bei der Herstellung von dünnen Membranen und Schlitzen eine sehr wichtige Rolle, da hierüber die späteren Dicken und Breiten bestimmt sind.
- Ein wesentliches Ergebnis der Defektuntersuchungen bei Raumtemperatur ist in Abb.4.10 die funktionale Abhängigkeit der kritischen normierten Fluenz von der Ionenmasse, ab der mit einer erhöhten Ätzrate zu rechnen ist. Hiermit kann für eine Vielzahl von Ionen die kritische Fluenz näherungsweise abgeschätzt werden ohne für jede Ionensorte eine zeitaufwendige Defektuntersuchung durchführen zu müssen, wodurch die Wahl der Ionen für die Bestrahlung beim IBEE-Verfahren flexibel getroffen werden kann.
- Aufgrund der Unabhängigkeit der Ätzrate von der verwendeten Ionensorte hat die Wahl des Elements für die Bestrahlung keinen Einfluß auf den späteren Ätzprozeß.
- Schwere Ionen haben im Vergleich zu leichten Ionen den Vorteil, daß die Amorphisierungsfluenzen wesentlich kleiner sind und somit der zeitliche Aufwand deutlich

geringer ist. Allerdings ist die Verwendung von leichten Ionen (z.B.: He) für die Realisierung von tiefen Strukturen von Vorteil, da die Eindringtiefe bei gleicher Energie wesentlich größer ist. Durch Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen kann der zeitliche Aufwand bei der Verwendung von leichten Elementen erheblich reduziert werden. Speziell für He-Ionen und einer Bestrahlungstemperatur von 100 K kann die kritische Fluenz von 0.64 dpa auf 0.25 dpa reduziert werden, wenn die Bestrahlung nicht bei Raumtemperatur sondern bei 100 K durchgeführt wird (vgl. Abb.4.11).

- Es sind allerdings nicht alle Elemente für eine Bestrahlung bei Raumtemperatur geeignet. Hierzu gehören die Eigenatome des LiNbO_3 -Kristalls (Li, O) und das sehr leichte Element Wasserstoff. Diese Ionen beeinflussen infolge ihres chemischen Charakters die Defektbildung und -diffusion, wodurch die Tiefenverteilung der Defektkonzentration schwer vorhersagbar beeinflusst wird. Bei der Bestrahlung mit Wasserstoffionen wird zusätzlich die implantierte Schicht aufgrund von Blasenbildung ab einer kritischen Fluenz zerstört. Diese Einflüsse verschwinden allerdings bei der Bestrahlung bei 15 K.
- Während der vielen Prozeßschritte zur Strukturierung ist es möglich, daß die Proben erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind. Untersuchungen zum Ausheilverhalten bei 300°C haben gezeigt, daß die stark geschädigten Bereiche nur wenig bis gar nicht ausheilen, während die leicht geschädigten Bereiche stark ausheilen. Folglich bleibt die laterale Defektstruktur in den Proben während der weiteren Prozessierung weitgehend erhalten. Ferner können durch eine gezielte thermische Behandlung bei 300°C die leicht geschädigten Bereiche ausgeheilt werden, wodurch sich ein höherer Kontrast der Defektkonzentration beim Übergang zwischen ungeschädigtem und stark geschädigtem bzw. amorphem Material ergibt.
- Für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit He-Ionen bei 100 K sowie mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur kann die geänderte kritische Fluenz nach der Ausheilung bei 300°C für 30 min aus der Abb.4.17 entnommen werden (He: 0.32 dpa; Ar: 0.25 dpa).

Kapitel 5

Ionenstrahlinduziertes Ätzen infolge elektronischer Energiedeponierung

5.1 Defektbildung

Für Defekt- und Ätzratenuntersuchungen an ionenstrahlgeschädigtem LiNbO_3 unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes wurde x-Schnitt LiNbO_3 bei Raumtemperatur mit 5 MeV Si-Ionen bestrahlt. Abb.5.1a zeigt die nach der Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionenfluenzen gemessenen Tiefenverteilungen der Defektkonzentration. Diese lassen sich in drei Bereiche einteilen: eine geschädigte Oberflächenschicht (Bereich I), eine vergrabene geschädigte Schicht (Bereich III) mit dem Maximum in einer Tiefe von 2200 nm und einem Übergangsbereich (Bereich II) zwischen den Bereichen. Zum Vergleich ist der berechnete elektronische und nukleare Energieverlust für 5 MeV Si-Ionen in LiNbO_3 über dem gleichen Tiefenbereich in Abb.5.1b aufgetragen. Wie man erkennt, ist die vergrabene geschädigte Schicht dem nuklearen Energieverlust zuzuschreiben, dessen Maximum ebenfalls bei ca. 2200 nm liegt.

Die oberflächennahe Schädigung ist eine Folge des elektronischen Energieverlustes der energiereichen Si-Ionen, der an der Oberfläche am größten ist und mit zunehmender Tiefe abnimmt. Der maximale elektronische Energieverlust beträgt an der Oberfläche 4.2 keV nm^{-1} und ist unterhalb des Grenzwertes für die Produktion amorpher Spuren entlang der Ionenbahn. Damit befindet sich der elektronische Energieverlust im so genannten sub-threshold-Bereich, in dem die Ionen entlang ihrer Flugbahn Punktdefekte und Punktdefektcluster erzeugen (vgl. Abschn.2.2.3). Die Schädigung im Übergangsbereich ist eine Folge der Überlagerung von elektronischem und nuklearem Energieverlust. In Abb.5.2a ist die Defektkonzentration an der Oberfläche als Funktion der Ionenfluenz aufgetragen. Für die niedrigste Fluenz von $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ist die Oberfläche in Folge

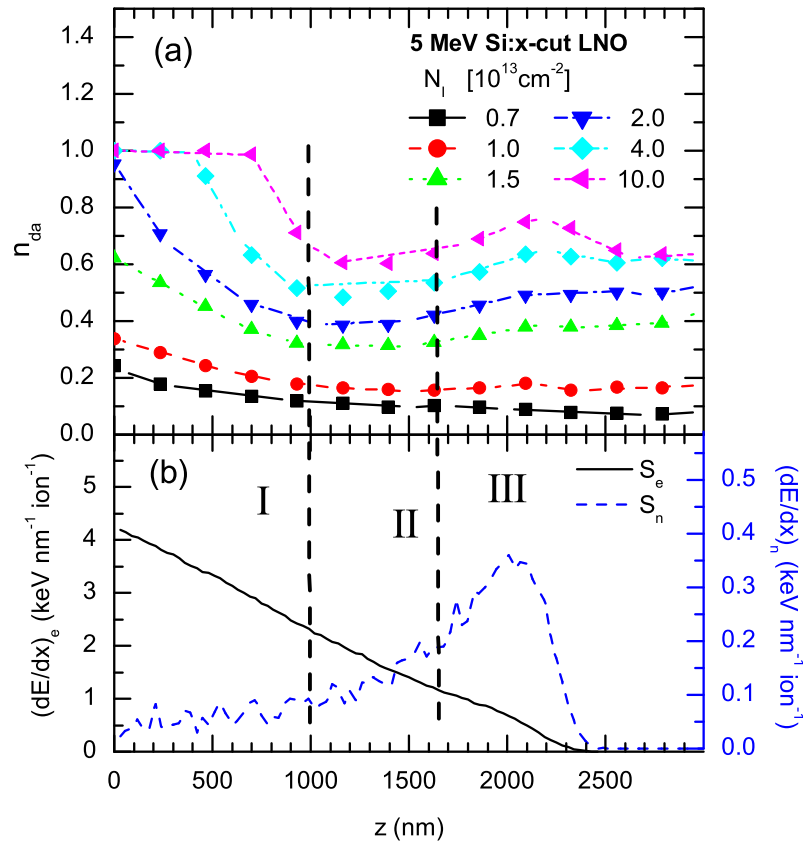


Abb. 5.1: Defektkonzentration a) sowie mittels SRIM2003 berechneter elektronischer $(dE/dx)_e$ und nuklearer Energieverlust $(dE/dx)_n$ b) als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur.

der Produktion von Punktdefekten nur gering geschädigt. Mit zunehmender Fluenz beginnen sich die Ionenspuren und somit die Punktdefekte zu überlagern, wodurch sich größere und stabilere Defektkomplexe bilden. Die Defektkonzentration steigt dann mit zunehmender Fluenz bis hin zur Amorphisierung der Oberfläche ($n_{da} = 1$) an. Die für die Amorphisierung notwendige Fluenz hängt dabei vom elektronischen Energieverlust pro Ion und Weglänge ab und ist für kleinere Energieverluste größer. Folglich wächst die amorphe Schicht in größere Tiefen mit weiterer Erhöhung der Ionenfluenz. Für die Bestrahlung mit $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ und $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ haben sich amorphe Schichten bis in eine Tiefe von 400 bzw. 700 nm gebildet.

In Abb.5.2b ist die Defektkonzentration für die Bestrahlung mit $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Si-Ionen über dem elektronischen Energieverlust dargestellt. Hierfür wurde mittels Abb.5.1 für unterschiedliche Tiefen die Defektkonzentration (Abb.5.1a) sowie der zugehörige elektronische Energieverlust (Abb.5.1b) in der gleichen Tiefe bestimmt. Der größte elektronische Energieverlust ($(dE/dx)_e = 4.2 \text{ keV nm}^{-1}$) ist an der Oberfläche und nimmt mit zunehmender Tiefe ab.

Die Probe ist oberhalb eines elektronischen Energieverlustes von 3 keV nm^{-1} RBS-

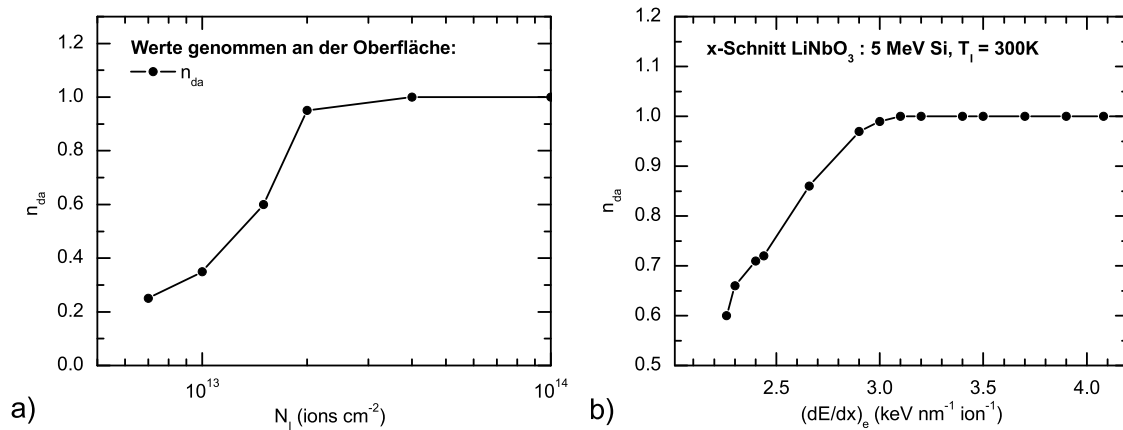


Abb. 5.2: Defektkonzentration an der Oberfläche als Funktion der Ionenfluenz a) bzw. als Funktion des elektronischen Energieverlusts für eine feste Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ b) für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur.

amorph. Das bedeutet, daß dieser Wert des elektronischen Energieverlustes mindestens nötig ist, um den LiNbO₃-Kristall bei einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zu amorphisieren. Anschließend nimmt mit sinkendem Energieverlust (d.h. mit zunehmender Tiefe) die Schädigung ab. Für $(dE/dx)_e = 2.3 \text{ keV nm}^{-1}$ ist die Defektkonzentration auf $n_{da} = 0.6$ gefallen. Für kleinere elektronische Energieverluste und somit größere Tiefen nimmt die Defektkonzentration in Folge der Überlagerung mit dem nuklearen Energieverlust wieder zu.

5.2 Ätzzraten

Wie auch bei der Schädigung mittels nuklearem Energieverlust ergab die Messung mit dem Höhenprofilometer, daß die bestrahlten Bereiche deutlich gegenüber den unbestrahlten Bereichen erhöht waren. Für die kleinsten Fluenzen ist eine Stufenhöhe kaum messbar, nimmt aber dann rasch mit steigender Ionenfluenz zu. Diese Erhöhung ist eine Folge der defektinduzierten Dichteänderung, die zu einer Volumenexpansion ΔV führt.

N_I (cm^{-2})	Dicke a-Schicht h (nm)	Stufenhöhe Δh (nm)	Rel. Volumenexp. ν (%)
4×10^{13}	400	38	9.5
1×10^{14}	700	70.5	10.1

Tab. 5.1: Aufgelistet sind die aus der RBS bestimmten Dicken der amorphen Schicht, die gemessene Stufenhöhe nach der Bestrahlung sowie die daraus berechnete relative Volumenausdehnung für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur.

Tab.5.1 zeigt die relative Volumenexpansion ν für die beiden höchsten verwendeten Fluenzen. Als Dicke h wurde die Schichtdicke der amorphen Schicht verwendet (Tab.5.1).

Aufgrund der geringen Schädigung im nuklearen Energieverlustbereich und der im Vergleich wesentlich dickeren amorphen Schichten an der Oberfläche kann die Volumenausdehnung infolge des nuklearen Energieverlustes vernachlässigt werden. Daraus ergibt sich für den amorphen Kristall eine Volumenexpansion ν von ca. 10%. Dieser Wert stimmt gut mit amorphem LiNbO_3 überein, welches unter Ausnutzung des nuklearen Energieverlustes geschädigt wurde.

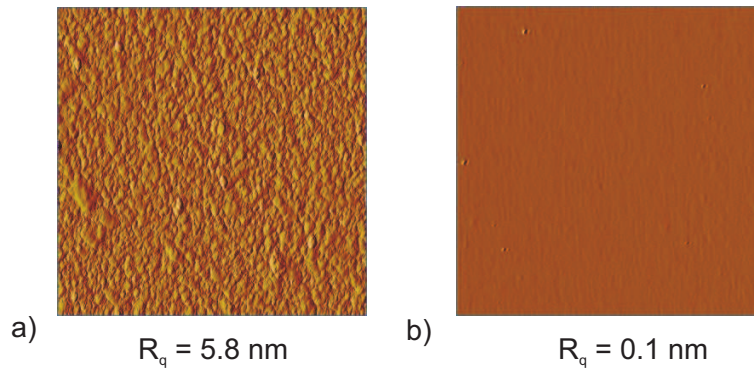


Abb. 5.3: Mittels AFM gemessene Amplitudenbilder vom bestrahlten a) und unbestrahlten b) Bereich für $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Si-Ionen und Ätzen für 150 min in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C .

Anschließend wurden die bestrahlten Proben schrittweise geätzt, bis nahezu kein Abtrag mehr meßbar war. In Tab.5.2 sind die Endtiefen und die Ätzzraten in dieser Tiefe für die unterschiedlichen Fluenzen aufgelistet. Der Vergleich der Endtiefen mit der Tiefenverteilung der Defektkonzentration in Abb.5.1a) (Abschn.5.1) zeigt, daß für alle bestrahlten Fluenzen nicht der Bereich der nuklearen Energiedeponierung (Bereich III) beim Ätzen erreicht wurde. Allerdings sind die Ätzzraten in der Endtiefe im Vergleich zum perfekten Kristall ($v_{\text{Ätz}} < 0.1 \text{ nm min}^{-1}$) noch minimal erhöht, so daß im Übergangsbereich (Bereich II) noch eine geringe Schädigung vorliegt.

Nach einer Gesamtätzzeit von 150 min beträgt für die höchste Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ der Gesamtabtrag 1000 nm. Die Ätzzrate hat in dieser Tiefe einen Wert von 1 nm min^{-1} . In Abb.5.3a) ist das zu dieser Tiefe zugehörige AFM-Amplitudenbild gezeigt. Aufgrund der vorhandenen Schädigung ist die quadratische Rauheit R_q mit 5.8 nm gegenüber der quadratischen Rauheit vom perfekten LiNbO_3 (Abb.5.3b): $R_q = 0.1 \text{ nm}$) deutlich erhöht. Auch für die kleineren Fluenzen sind die quadratischen Rauheiten in den geätzten Endtiefen erhöht, wobei mit abnehmender Fluenz die Rauheit abnimmt. Bei den Ätzzratenuntersuchungen zum nuklearen Energieverlust konnte gezeigt werden, daß die Rauheit nach dem vollständigen Abätzen der geschädigten Schicht auf den gleichen Wert des ungeschädigten Materials zurück geht.

In Abb.5.4a sind die ermittelten Ätzzraten in der Oberflächenschicht zusammen mit den dazugehörigen Defektkonzentrationen über der Ionenfluenz aufgetragen. Für die kleinste Fluenz, d.h. für die geringste Schädigung an der Oberfläche, wurde auch die geringste Ätzzrate beobachtet. Diese beträgt für die hier gemessene Defektkonzentration

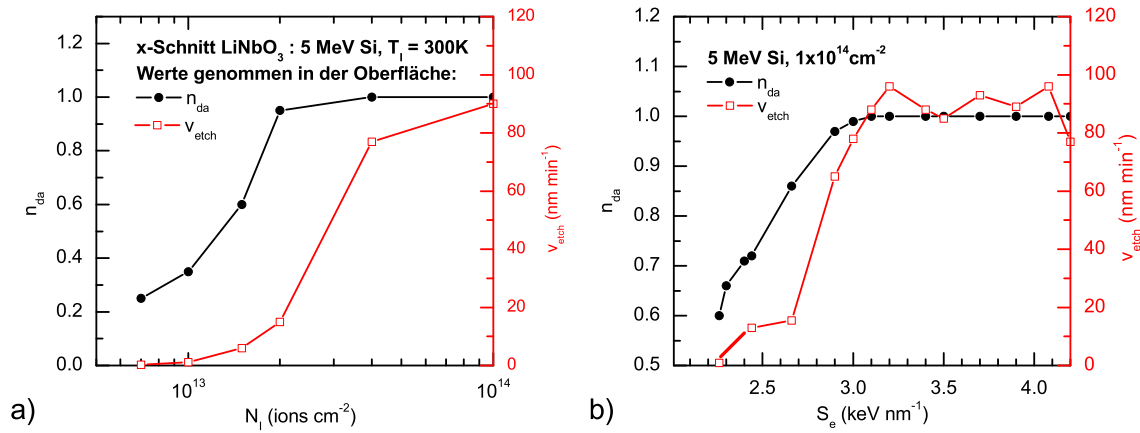


Abb. 5.4: Ätzrate in der Oberflächenschicht als Funktion der Ionenfluenz a) und als Funktion des elektronischen Energieverlusts für eine Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ b) für die Bestrahlung von x -Schnitt LiNbO₃ mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur. Zusätzlich sind die entsprechenden Defektkonzentrationen mit aufgetragen (vgl. Abschn.5.1.2).

von $n_{da} = 0.25$ nur $v_{\text{Ätz}} = 0.3 \text{ nm min}^{-1}$. Mit zunehmender Fluenz, d.h. wachsender Schädigung erhöht sich die Ätzrate. Für die beiden höchsten Fluenzen, bei denen eine amorphe Oberflächenschicht entstand, wurde innerhalb dieser eine konstante Ätzrate beobachtet. Die daraus bestimmte maximale Ätzrate für amorphes Material beträgt im Mittel $v_{\text{Ätz}} = 85 \text{ nm min}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit der Ätzrate von amorphisiertem LiNbO₃ über, welches mittels nuklearen Energieverlustes geschädigt wurde.

Fluenz 10^{13} cm^{-2}	Gesamtätzzeit min	geätzte Tiefe z nm	Ätzrate in der Tiefe z nm min^{-1}	n_{da}	R_q nm
0.7	130	23	0.2	0.23	2.1
1	130	154	1.2	0.31	3.7
1.5	280	390	0.4	0.48	2.4
2	280	500	0.4	0.55	2.9
4	190	720	0.6	0.61	4.4
10	150	1010	0.9	0.61	5.8

Tab. 5.2: Aufgelistet sind die nach einer Gesamtätzzeit geätzten Endtiefen und die in dieser Tiefe noch vorhandenen Ätzraten sowie die quadratischen Rauheiten R_q nach dem Ätzen für die Bestrahlung von x -Schnitt LiNbO₃ bei Raumtemperatur mit 5 MeV Si-Ionen mit unterschiedlichen Fluenzen.

In Abb.5.4b ist die Abhängigkeit der Ätzrate vom elektronischen Energieverlust für die Bestrahlung mit der Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ zusammen mit der entsprechenden Defektkonzentration dargestellt. Hierfür wurde wieder die Ätzrate bzw. die Defektkonzentration sowie der elektronische Energieverlust in der gleichen Tiefe bestimmt. Oberhalb eines elektronischen Energieverlustes von $3 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ ist die Ätzrate konstant. Dieser Bereich stimmt gut mit dem RBS-amorphen Bereich überein. Für kleinere elektronische Energieverluste nimmt die Ätzrate entsprechend der abnehmenden Defektkonzentration ab. Für einen elektronischen Energieverlust von $2.25 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$,

was einer Tiefe von ca. 1000 nm entspricht, beträgt die Ätzrate nur noch ca. 1 nm min^{-1} . Wie schon erwähnt, wurde aufgrund der sehr geringen Ätzrate im Übergangsbereich (Bereich II) der Bereich des nuklearen Energieverlustes (Bereich III) beim Ätzen nicht erreicht. Aus diesem Grunde konnte die Ätzrate im Maximum des nuklearen Energieverlustes nicht bestimmt werden. Allerdings ist aufgrund der kleinen Fluenzen (maximal $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) die maximale Defektkonzentration im Maximum der nuklearen Energiedeponierung sehr klein ([130]), wodurch die maximale Ätzrate im nuklearen Energieverlustbereich vernachlässigbar klein ist.

5.3 Schlußfolgerungen

In diesem Kapitel wurden Untersuchungen zur Defekterzeugung und zum Ätzverhalten von x-Schnitt LiNbO_3 durchgeführt, welches infolge des elektronischen Energieverlustes geschädigt wurde. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen ist, daß beim Bestrahlungsprozeß des IBEE-Verfahrens nicht nur der nukleare Energieverlust, sondern auch der elektronische Energieverlust für die Erzeugung der Kristallschädigung verwendet werden kann. Aus den Ergebnissen lassen sich für das IBEE-Verfahren unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- Die Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen (z.B.: 5 MeV Si-Ionen) erlaubt die einfache Herstellung von dicken amorphen Schichten, wie sie für die Realisierung von tiefen Strukturen benötigt werden. Im Gegensatz zum nuklearen Energieverlust und der Berechnung und Durchführung von komplizierten Energie-Fluenz-Serien (vgl. Abschn.2.3) wird lediglich nur eine Ionenenergie für die Bestrahlung benötigt.
- Die Dicke der amorphen Schicht ist darüber bestimmt, in welcher Tiefe der elektronische Energieverlust unter einen bestimmten Wert fällt. Dieser Wert hängt von der Ionenfluenz ab. Für die Bestrahlung mit Si-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ beträgt dieser ca. $3 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$. Dieser Wert kann für die Abschätzung der späteren Strukturturen bei der lateralen Strukturierung unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes bei der Bestrahlung mit Si-Ionen (feste Ionenfluenz; variable Ionenenergie) verwendet werden.
- Ein deutlicher Vorteil beim elektronischen Energieverlust gegenüber der Schädigung mittels nuklearen Energieverlust, sind die wesentlich kleineren Fluenzen, die für eine Amorphisierung benötigt werden. Für die Bestrahlung mit Si-Ionen unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes beträgt die Fluenz für die Herstellung amorpher Schichten ca. 1/10 der Fluenzen, wie sie beim IBEE-Verfahren unter Ausnutzung des nuklearen Energieverlustes benötigt werden (vgl.

Absch.2.3). Dadurch kann eine große Ersparnis bei der Implantationszeit erzielt werden.

- Die ermittelten Ätzraten für LiNbO_3 , welches infolge des elektronischen Energieverlustes geschädigt wurde, sind vergleichbar zu den Ätzraten aus den Untersuchungen zum nuklearen Energieverlust. Die vernachlässigbar kleinen Ätzraten für kleine Defektkonzentrationen und die hohe Ätzrate für amorphes Material bedeutet wie beim nuklearen Energieverlust einen sehr hohen Kontrast der Ätzrate. Dies verspricht bei der Strukturierung mittels IBEE unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes eine Realisierung von tiefen Mikro- und Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis und nahezu senkrechten Wänden.
- Aufgrund der geringen Fluenzen ist die Schädigung im nuklearen Energieverlustbereich sehr gering, wodurch die abgeschätzte maximale Ätzrate in diesem Bereich vernachlässigbar klein ist. Weiterhin ist die Schädigung im Übergangsbereich zwischen elektronischem und nuklearem Energieverlust so gering, daß nur eine leicht erhöhte Ätzrate vorhanden ist. Da somit nur im elektronischen Energieverlustbereich die Ätzrate deutlich erhöht ist, erlaubt dies eine Reduzierung der Maskendicke bei der lateralen Strukturierung.

Kapitel 6

Laterale Strukturierung

6.1 Maskentechnologie

Die Herstellung lateraler Strukturen mittels IBEE erfordert eine selektive Schädigung und somit eine selektive Bestrahlung des Substrates. Wie in Abb.6.1 gezeigt, wird diese Selektivität über eine entsprechend lateral strukturierte Maske erreicht, deren Dicke so angepaßt ist, daß die Ionen innerhalb der Maske vollständig abgebremst werden. Dadurch wird gewährleistet, daß keine Defekte im Substrat unterhalb der Maske erzeugt werden. Beispielsweise sind für Ar-Ionen mit einer Energie von 700 nm Maskendicken von 370 nm (Au), 390 nm (Ta), 450 nm (Cr), 720 nm (Al) bzw. 850 nm (Si, SiO₂) erforderlich.

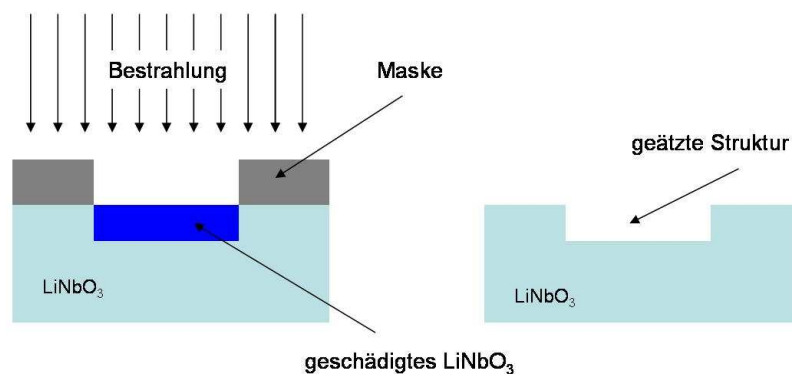


Abb. 6.1: Schematische Darstellung der lateralen Strukturierung mittels IBEE.

Die Verwendung von Chrom als Maskenmaterial hat den Vorteil, daß es während des Ätzvorganges praktisch nicht von der 3.7%igen HF-Lösung angegriffen wird. Diese Tatsache ermöglicht einen wiederholten IBEE-Prozeß unter Verwendung der gleichen Maske. Dadurch ist es möglich, Strukturen mit Tiefen im Bereich von einigen μm herzustellen. Der schematische Herstellungsprozeß einer Cr-Maske mittels Photolithographie ist in Abb.6.2 dargestellt. Zunächst wurde auf ein gereinigtes LiNbO₃-Substrat

500 nm dick Chrom aufgesputtert. Darauf kam ein mittels Schleudertechnik aufgetragener 1 μm dicker Standardphotoresist, der über einer Photomaske belichtet und entwickelt wurde. Der strukturierte Photoresist diente als Ätzmaske für den eigentlichen Cr-Ätzprozeß mittels Reaktiven Ionenätzens (RIE). Zum Abschluß der Maskenherstellung wurde noch der verbliebene Photoresist abgelöst.

Der dabei verwendete RIE-Prozeß in Kombination mit Cr ist isotrop, was zu einer Verbreiterung der Strukturgrößen in der Cr-Schicht führt und beim Maskenlayout entsprechend berücksichtigt und korrigiert werden muß. Nachteilig ist somit für Maskendicken $> 100\text{ nm}$, daß nur große laterale Strukturen realisierbar sind, welche zudem eine geringe Kantensteilheit und große Kantenrauheiten aufweisen.

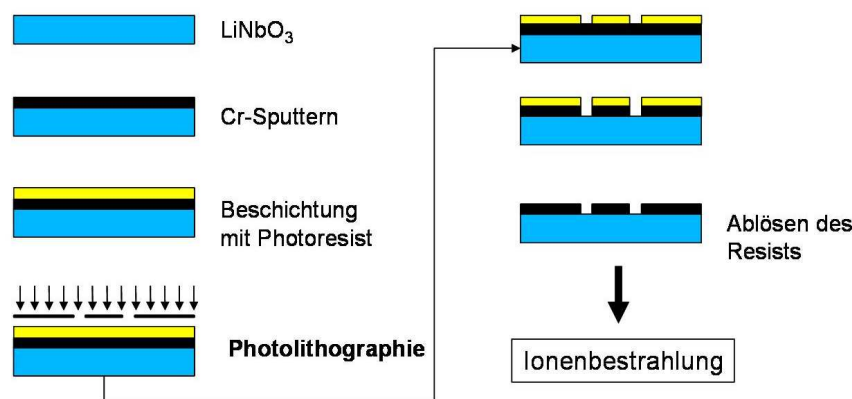


Abb. 6.2: Schematische Herstellungsprozedur für Cr-Masken.

In Abb.6.3 ist eine in x-Schnitt LiNbO₃ hergestellte Struktur nach dem Ätzen für 10 min in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C dargestellt. Die Bestrahlung fand mit einer Ar-Energie-Fluenz-Serie bei Raumtemperatur statt (vgl. Abschn.2.3). Auf der Struktur ist deutlich die verbleibende Cr-Maske zu sehen. Wie die geätzten Strukturwände zeigen, werden alle Maskendetails in das LiNbO₃-Substrat detailgetreu übertragen. Aufgrund der enorm hohen Strukturtreue ist ein wichtiger Entwicklungsschwerpunkt beim Maskenherstellungsprozeß die Reduzierung der Kantenrauheit.

Eine Alternative bietet die Verwendung von Si bzw. SiO₂ als Maskenmaterial, die mittels RIE bzw. mittels induktiv-gekoppeltem Plasmaätzens (ICP-RIE) hergestellt werden. Diese Ätzprozesse laufen dabei anisotrop und stark materialeselektiv ab. In Abb.6.4 ist der Herstellungsprozeß für eine SiO₂-Maske schematische skizziert. Auf einer aufgesputterten Quarzglasschicht entsprechender Dicke wurde eine nur 50 nm dicke Cr-Schicht aufgebracht, welche mittels Elektronenstrahlolithographie und RIE unter Verwendung eines zusätzlich aufgetragenen Resists strukturiert wurde. Die Strukturübertragung von der Cr-Schicht auf die SiO₂-Schicht erfolgte dann über ICP-RIE. Die Si-Maskenherstellung erfolgt in analoger Weise zur SiO₂-Maske, nur mit dem Un-

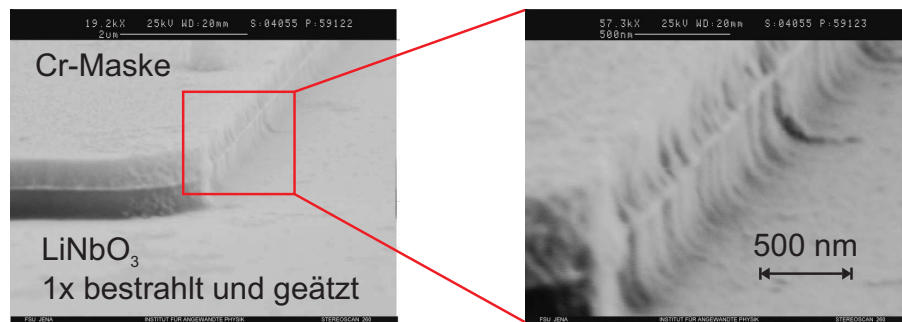


Abb. 6.3: Eine in x-Schnitt LiNbO_3 unter Verwendung einer Cr-Maske hergestellte Struktur. Die Probe wurde mit einer Ar-Energie-Fluenz-Serie (0.7 dpa) bestrahlt und anschließend in einer 3.7%igen HF-Lösung für 10 min geätzt.

terschied, daß statt des ICP-RIE Prozesses ebenfalls ein RIE-Prozess für das Ätzen des Si verwendet wird. Nachdem die Cr-Schicht vollständig durchstrukturiert ist, setzt ein stark materialelektiver Ätzprozess in der Si-Schicht ein, wodurch die Struktur vom Chrom in das Silizium übertragen wird. Beide Prozesse und Materialien erlauben die Herstellung von lateralen Strukturdimensionen im sub- μm Bereich.

In analoger Weise zur Cr-Maske ist die Si-Maske nach dem Ätzprozeß noch auf der Probe vorhanden. Allerdings wurde bei einer Ätzdauer von 10 min in einer 3.7%igen HF-Lösung ein minimaler Abtrag von wenigen nm festgestellt. Die Löslichkeit von SiO_2 führt dazu, daß die Quarzglasmaske während des Ätzprozesses nicht auf der Probe erhalten bleibt, was eine Mehrfachanwendung des IBEE-Prozesses mittels SiO_2 -Maske nicht ermöglicht.

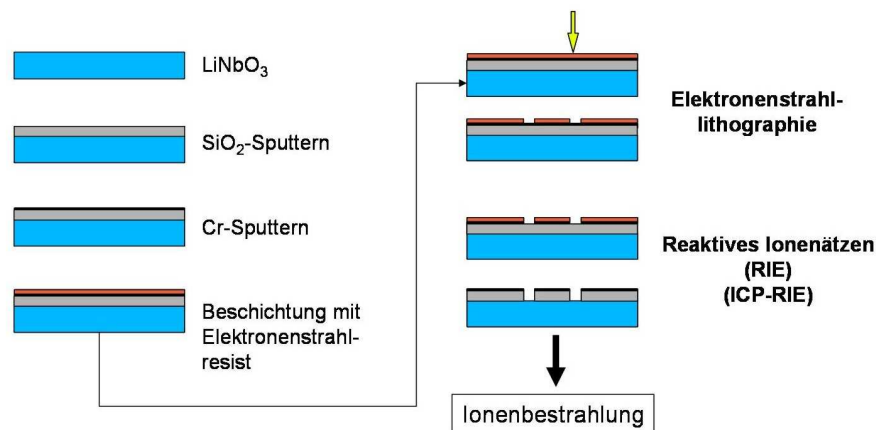


Abb. 6.4: Schematische Herstellungsprozedur für SiO_2 -Masken.

6.2 Beispiele

6.2.1 Strukturtiefen bis ca. $1\ \mu\text{m}$

Die laterale Strukturierung mittels IBEE-Technik wird aus der Sicht der Bestrahlung und des naßchemischen Ätzvorganges für Strukturtiefen bis maximal 500 nm weitgehend beherrscht. Für die Bestrahlung werden standardmäßig Ar-Energie-Fluenz-Serien bei Raumtemperatur verwendet. Die Bestrahlungsdauer beläuft sich dabei auf maximal 1 h. Das nachträgliche Ätzen findet in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C statt. Abb.6.5 zeigt als Beispielstruktur für die Leistungsfähigkeit der IBEE-Technik einen zweidimensionalen photonischen Kristall in x-Schnitt LiNbO_3 . Die verwendeten Ar-Ionen hatten Energien zwischen 60 und 700 keV und die normierte Fluenz des Summenprofils der berechneten Defektverteilung betrug 0.7 dpa (vgl. Abschn.2.3). Die geätzten Löcher haben einen Durchmesser von ca. 300 nm bei einer Periode von ca. 600 nm. Die Tiefe der Strukturen beträgt ca. 500 nm. Die Löcher weisen nahezu senkrechte Wände auf. Zudem entspricht die Rauheit der geätzten Oberflächen der des unbestrahlten Substrates.

Wie in Abschn.4.5 gezeigt wurde, können für den Bestrahlungsprozeß auch leichte Ionen (H, He) verwendet werden. Hiermit ist es theoretisch möglich, mittels Energie-Fluenz-Serie und entsprechend dickerer Maske Strukturen mit Tiefen bis ca. $2\ \mu\text{m}$ bei der Verwendung von H-Ionen mit einer maximalen Energie von 350 keV herzustellen. Allerdings sind die notwendigen tiefen Bestrahlungstemperaturen, die hohen Fluenzen sowie die große Anzahl an erforderlichen Energien für die Energie-Fluenz-Serie von großem Nachteil.

Durch die hier verwendete Quarzglasmaske lassen sich Strukturen mit einem außerordentlich hohen Aspektverhältnis und lateralen Abmessungen im Größenbereich von 100 nm realisieren.

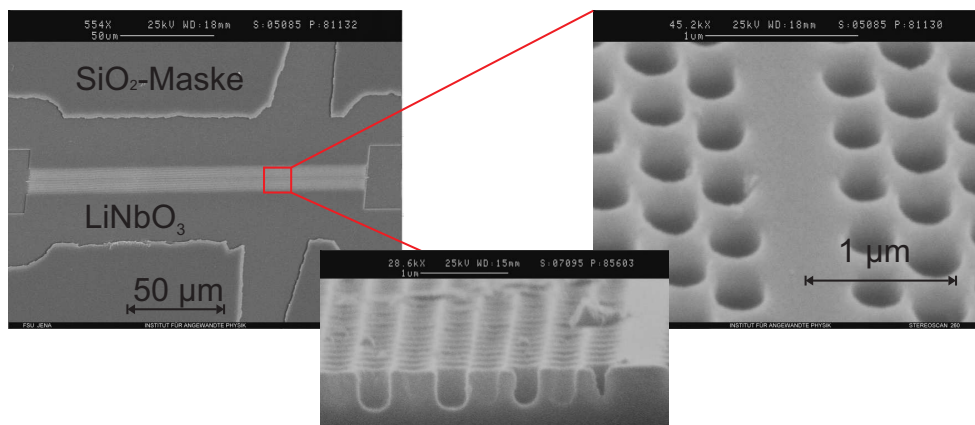


Abb. 6.5: Ein in x-Schnitt LiNbO_3 hergestellter photonischer Kristall. Die Bestrahlung wurde mit einer Ar-Energie-Serie mit 0.7 dpa bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Ätzen fand in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C statt.

6.2.2 Strukturen mit Tiefen bis einige Mikrometer

Nuklearer Energieverlust

Mittels HF-beständigen Maskenmaterial (z.B.: Chrom) ist eine mehrfache Durchführung des IBEE-Prozesses unter Verwendung der selben Maske möglich. Hierdurch lassen sich Strukturen mit einer Tiefe von einigen Mikrometern realisieren. Dies soll am Beispiel der Herstellung eines Rippenwellenleiters in Zn-ausgetauschtem x-Schnitt LiNbO_3 demonstriert werden.

Zunächst wurde mittels epitaktischen Wachstums eine Zn-ausgetauschte LiNbO_3 -Oberflächenschicht mit einer Dicke von $3.6\ \mu\text{m}$ auf ein x-Schnitt LiNbO_3 -Substrat aufgebracht. Aufgrund des Zn-Einbaus erhöht sich die Brechzahl gegenüber dem nichtausgetauschten Substrat [131], wodurch eine vertikale Lichtführung im Rippenwellenleiter ermöglicht wird. Für eine vollständige Lokalisierung des Lichtes innerhalb der Rippe muß die Zn-ausgetauschte Schicht vollständig durchstrukturiert werden.

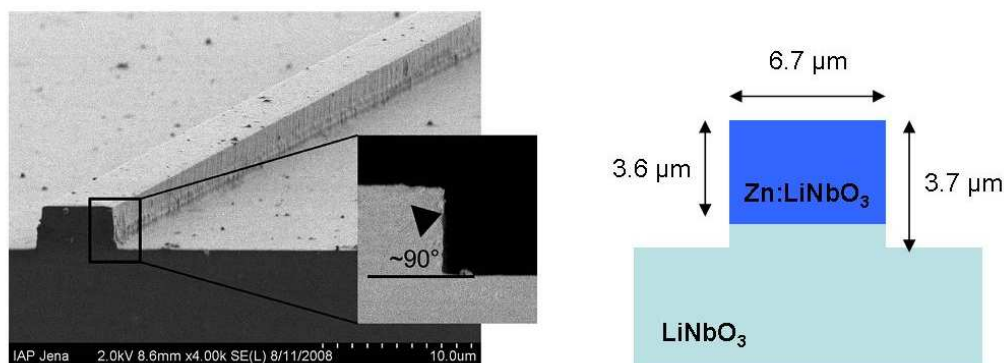


Abb. 6.6: Mittels IBEE hergestellter $6.7\ \mu\text{m}$ breiter Rippenwellenleiter in zinkausgetauschten x-Schnitt LiNbO_3 . Die Bestrahlungs- und Ätzprozedur wurde insgesamt 8-mal durchgeführt.

Die Proben wurden mit einer Ar-Energie-Fluenz-Serie bei Raumtemperatur bestrahlt (Energien: 60 - 700 keV; $n_{\text{dpa}} = 0.7\ \text{dpa}$; vgl. Abschn.2.3) und anschließend in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C für 10 min geätzt. In Voruntersuchungen wurde gefunden, daß sich Zn-ausgetauschtes x-Schnitt LiNbO_3 nach Ionenbestrahlung beim Ätzen genauso wie unausgetauschtes ionenbestrahltes x-Schnitt LiNbO_3 verhält und die eingebrachten Zn-Atome keine Auswirkung auf die Ätzrate haben.

Der Bestrahlungs- und Ätzprozeß wurde insgesamt 8-mal durchgeführt. Der Einfallswinkel des Ionenstrahls betrug jedes mal ca. 0° zur Flächennormalen der Probe, um möglichst symmetrische und senkrechte Wände zu erhalten. Der erfolgreich hergestellte Rippenwellenleiter ist in der SEM-Aufnahme in Abb.6.6 zu sehen. Die schematische Skizze zeigt die Dimensionen der Stirnfläche des Rippenwellenleiters mit einer Breite von $6.7\ \mu\text{m}$ und einer Höhe der Strukturwände von $3.7\ \mu\text{m}$.

Die Wände des Wellenleiters sind nahezu senkrecht. Zudem weisen sie eine geringe Oberflächenrauheit auf. In optischen Untersuchungen am Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurde ein Monomode-Verhalten für eine Wellenlänge von 1064 nm gefunden. Aufgrund der hervorragenden strukturellen Eigenschaften konnte für diese Wellenlänge eine Dämpfung von nur 0.9 dB/cm für TM und TE polarisiertes Licht ermittelt werden, was einen außerordentlich guten Wert für einen derartigen Wellenleiter darstellt. Die Ergebnisse wurden in [131] veröffentlicht und sind Bestandteil der Dissertation von Holger Hartung [132].

Mit dieser Prozedur der Mehrfachdurchführung von Bestrahlung und Ätzen sind zwar tiefe Strukturen möglich, allerdings leidet die Strukturqualität durch die große Anzahl an Prozeßdurchläufen. Weiterhin sind mit Chrommasken nur Strukturen mit lateralen Dimensionen $> \mu\text{m}$ möglich.

Elektronischer Energieverlust

Wie in Kap.5 gesehen, ist die Bestrahlung und Schädigung unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes sehr gut für die Erzeugung von dicken amorphen Schichten und somit für die Realisierung von tiefen Strukturen geeignet. In Abb.6.7 sind beispielhaft die über die Dicke der amorphen Schicht abgeschätzten Tiefen der Strukturen (schwarze Kurve und linke Skala) für die Bestrahlung mit $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ Si-Ionen für unterschiedliche Energien aufgetragen. Als kritischer Wert für den elektronischen Energieverlust pro Ion wurde $(dE/dx)_e < 3 \text{ keV nm}^{-1}$ angenommen.

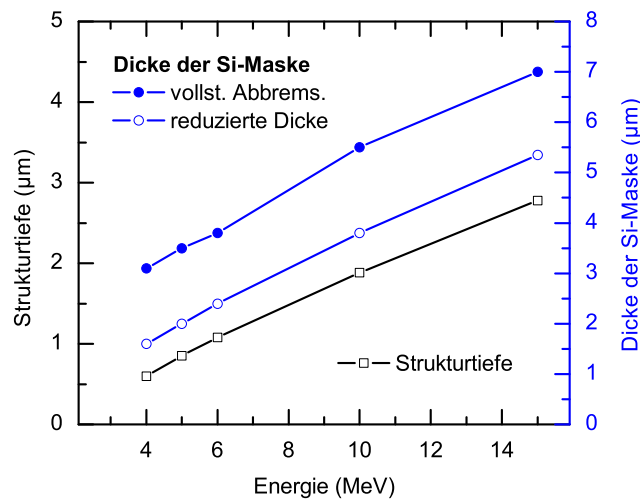


Abb. 6.7: Aufgetragen ist die zu erwartende amorphe Schicht, d.h. die abgeschätzte Strukturtiefe für die Bestrahlung von LiNb_3 mit Si-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ sowie die Si-Maskendicke als Funktion der Energie.

Aufgrund der hohen Ionenenergien ($> \text{MeV}$) liegen die erforderlichen Maskendicken für eine vollständige Abbremsung der Ionen im μm -Bereich. Ein geeignetes Material für

die Realisierung derartig dicker Masken ist Silizium. Die abgeschätzten Dicken der Si-Maske in Abhängigkeit von der Si-Ionenenergie für eine vollständige Abbremsung der Ionen ist in Abb.6.7 aufgetragen (blaue Kurve und rechte Skala). Für die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen wird beispielsweise eine Maskendicke von $3.5 \mu\text{m}$ benötigt. Die zu erwartende Strukturtiefe beträgt ca. $0.8 \mu\text{m}$.

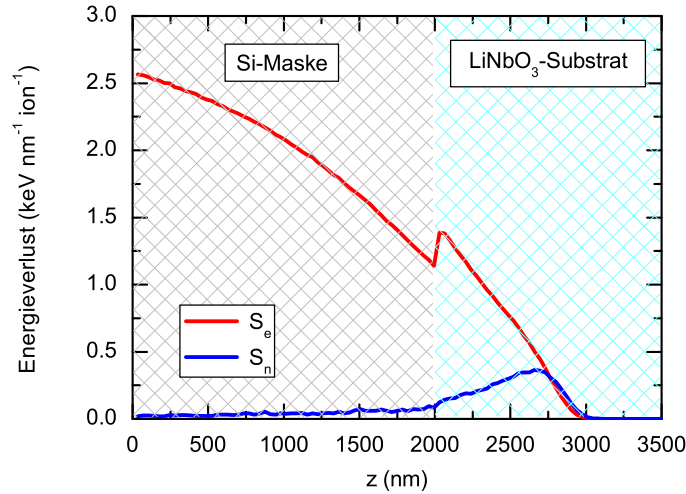


Abb. 6.8: Mittels SRIM2003 berechneter elektronischer und nuklearer Energieverlust für die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen für das Schichtsystem: $2 \mu\text{m}$ Si auf LiNbO_3 .

Da die Ätzrate im Übergangsbereich für $S_e < 2.2 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ nur $1/100$ der maximalen Ätzrate vom amorphen Material beträgt, besteht die Möglichkeit zur deutlichen Reduzierung der Maskendicke. Aufgrund der kleinen Fluenzen (10^{14} cm^{-2}) ist die abgeschätzte maximale Ätzrate im Maximum des nuklearen Energieverlustes ebenfalls vernachlässigbar klein [130]. Die Dicke der Si-Maske ist so anzupassen, daß der elektronische Energieverlust der transmittierten Ionen an der Oberfläche des LiNbO_3 -Substrates unterhalb dieses Wertes liegt.

Abb.6.8 zeigt den mittels SRIM2003 berechneten elektronischen und nuklearen Energieverlust für die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen für das folgende Schichtsystem: $2 \mu\text{m}$ Si auf LiNbO_3 . Die transmittierten Si-Ionen haben an der Oberfläche des LiNbO_3 -Substrates nur noch einen elektronischen Energieverlust von $1.4 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ (ohne Maske: $4.2 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$). Das bedeutet für die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, daß die nötige Maskendicke statt $3.5 \mu\text{m}$ nur $2 \mu\text{m}$ betragen muß. In Abb.6.7 sind zusätzlich die reduzierten Maskendicken für unterschiedliche Si-Energien aufgetragen, bei denen der elektronische Energieverlust der transmittierten Ionen an der Oberfläche des LiNbO_3 -Substrates nur noch ca. $1.4 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ beträgt.

Abb.6.9 zeigt die SEM-Aufnahme einer photonischen Kristallstruktur in einer x-Schnitt LiNbO_3 -Probe nach dem Ätzen für 90 min in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C . Die für die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ verwendete

Si-Maske hatte eine Dicke von $2\text{ }\mu\text{m}$. Die Bestrahlung wurde bei Raumtemperatur und unter einem Winkel von 0° zur Oberflächennormalen der Probe durchgeführt. Die Tiefe der Strukturen beträgt 950 nm , und sie weisen nahezu senkrechte und glatte Wände auf. Die Rauheit der Strukturoberfläche ist wahrscheinlich auf eine schlechte Maskenqualität zurückzuführen.

Der erste Test zeigt eindrucksvoll, wie groß das Potential des IBEE-Prozesses unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes ist und die Realisierung von sehr tiefen Mikro- und Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis ermöglicht.

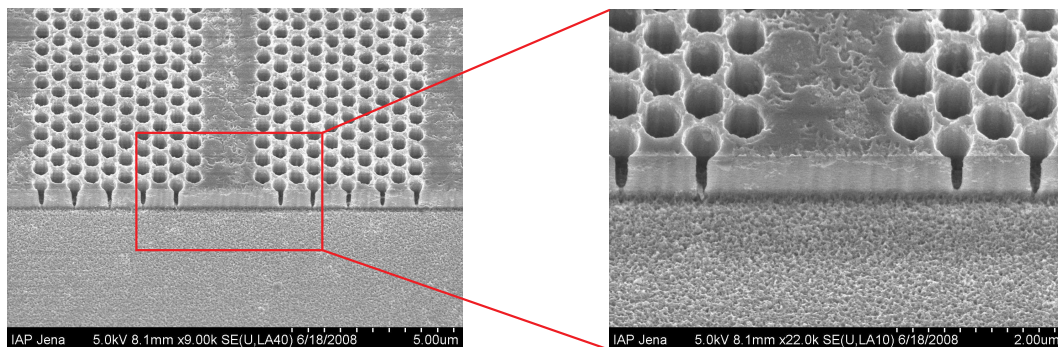


Abb. 6.9: SEM-Aufnahme einer photonischen Kristallstruktur in x-Schnitt LiNbO_3 , welche durch die Bestrahlung mit 5 MeV Si-Ionen bei Raumtemperatur und einer Fluenz von $1 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ hergestellt wurde.

Kapitel 7

Herstellung dünner Membranen

7.1 Defektuntersuchungen

Für bestimmte Strukturen und optische Anwendungen sind sehr dünne LiNbO_3 -Membranen mit Dicken kleiner $1\ \mu\text{m}$ auf einem LiNbO_3 -Substrat erforderlich. Hierzu zählen zum Beispiel Bragg-Spiegel oder der photonische Kristall innerhalb einer Membran (vgl. Abschn.2.1.1). Wie Abb.7.1 verdeutlicht, muß zur Herstellung von Membranen im Gegensatz zur lateralen Strukturierung durch die Ionenbestrahlung eine vergrabene geschädigte Schicht erzeugt werden. Diese wird im nachfolgenden Säurebad herausgeätzt und bildet den späteren Luftschlitz mit darüber liegender Membran. Die Membran muß möglichst frei von Defekten sein, damit sie nicht ebenfalls von der Ätzlösung angegriffen wird.

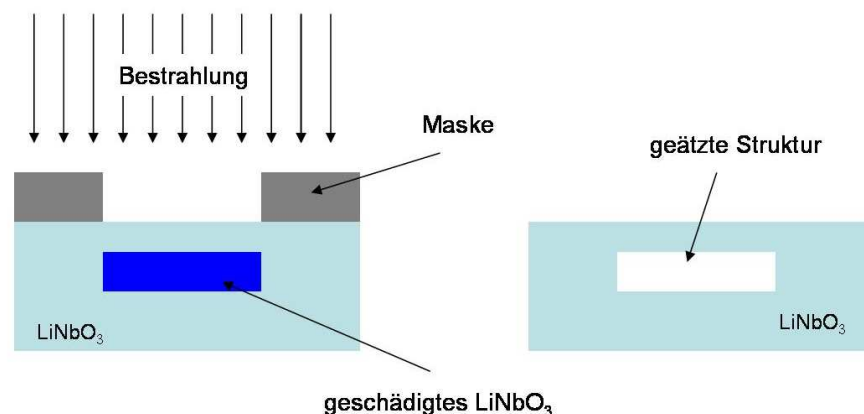


Abb. 7.1: Schematische Darstellung zur vertikalen Strukturierung mittels IBEE.

Abb.7.2 zeigt beispielsweise die Tiefenverteilung der Defektkonzentration für die Bestrahlung mit 760 keV Ar-Ionen. Die Oberfläche ist so stark geschädigt, daß ein Ätzabtrag schon von der Oberfläche beginnend einsetzt. Auch mit einer nachträglichen thermischen Ausheilung bei 300°C konnte kein entsprechender Kontrast der Defekt-

konzentrationen hergestellt werden, da alle Bereiche gleichermaßen ausheilen. Daher ist für die Herstellung sehr dünner Membranen (Dicken $< 1 \mu\text{m}$) die Verwendung von leichten Ionen (H, He, Li) für die Bestrahlung am vielversprechendsten, da diese im Vergleich zu schweren Ionensorten nur wenige Oberflächendefekte erzeugen.

Aufgrund der ungünstigen erforderlichen experimentellen Bedingungen bei der Verwendung von H-Ionen (vgl. Kap.2: sehr hohe Fluenzen für Amorphisierung, Tieftemperaturbestrahlung bei 15 K) wurden mit dem nächst schwereren Element Helium die Bestrahlungsexperimente durchgeführt.

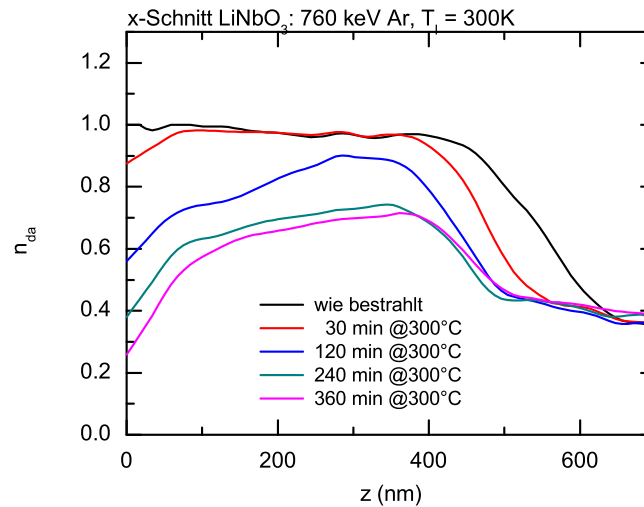


Abb. 7.2: Gemessene Defektkonzentration als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ bei Raumtemperatur mit 760 keV Ar-Ionen und einer Fluenz von $3.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Gemessen wurde direkt nach der Bestrahlung sowie nach einer thermischen Behandlung bei 300°C für unterschiedliche Zeiten.

Raumtemperaturbestrahlung

Bestrahlungen bei Raumtemperatur mit 200 bzw. 325 keV He führten oberhalb einer kritischen Fluenz von ca. $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ zum Abplatzen der implantierten Bereiche. Ursache hierfür ist, daß die implantierten He-Ionen analog zur H-Bestrahlung ebenfalls Gasblasen in der implantierten Schicht bilden [54, 124]. Für eine Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 325 keV He-Ionen und einer Fluenz von $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ beträgt die gemessene Defektkonzentration im Maximum der Tiefenverteilung nur $n_{da} = 0.77$. Damit ist die Defektkonzentration nur minimal oberhalb der Grenze für einen Säureangriff (x-Schnitt: $n_{da}^{krit} = 0.6$, vgl. Abschn.2.2.4), so daß die Schädigung für die maximal implantierbare Fluenz für die Herstellung von Schlitzen und Membranen nicht ausreicht.

Bestrahlung bei 100 K

Durch die Bestrahlungen bei 100 K konnte die Blasenbildung unterdrückt werden, so daß im gesamten untersuchten Fluenzbereich ($1 \times 10^{16} \dots 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) keine Zerstörung der bestrahlten Bereiche auftrat.

Abb.7.3 zeigt die Defektkonzentration als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ bei 100 K mit 200 keV He-Ionen für unterschiedliche Fluenzen. Für die Bestrahlung mit einer normierten Fluenz von 0.3 dpa hat sich eine vergrabene geschädigte Schicht gebildet, die in Übereinstimmung mit den Defektuntersuchungen im Maximum eine Defektkonzentration von $n_{da} = 0.8$ besitzt. Das Maximum der Defektkonzentration befindet sich in einer Tiefe von 600 nm und ist somit ca. 100 nm oberflächennäher als das Maximum der berechneten Schädigung (gestrichelte Linie in Abb.7.3). An der Oberfläche ist der Kristall mit einer Defektkonzentration von $n_{da} = 0.15$ nur sehr schwach geschädigt. Erst ab einer Tiefe von ca. 400 nm ist die Defektkonzentration größer als $n_{da}^{krit} = 0.6$.

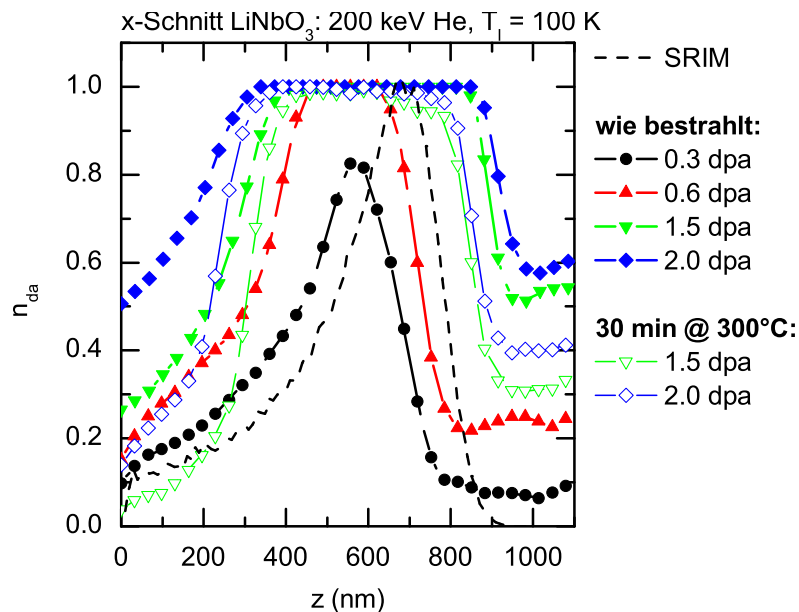


Abb. 7.3: Defektkonzentration über der Tiefe für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 200 keV He bei 100 K für unterschiedliche Fluenzen. Die Proben wurden teilweise bei 300°C für 30 min ausgeheilt.

Für eine normierte Fluenz von $n_{dpa} = 0.6$ dpa hat sich bereits eine dünne RBS-amorphe Schicht zwischen ca. 450 und 625 nm gebildet. Mit steigender Fluenz wächst die RBS-amorphe Schicht in Richtung Oberfläche sowie in Richtung Substrat weiter und erstreckt sich für 2.0 dpa von ca. 350 bis 850 nm Tiefe. Durch die größere Fluenz ist auch die Defektkonzentration an der Oberfläche angestiegen und beträgt $n_{da} = 0.5$ für die größte Fluenz.

Wie in Abb.7.3 zu erkennen ist, bewirkt eine nachträgliche Temperaturbehandlung

bei 300°C für 30 min eine große Ausheilung der Defekte in der Oberflächenschicht. Aufgrund der Abhängigkeit des ausgeheilten Anteils von der Defektkonzentration (vgl. Abschn.4.3.2) heilen die stark geschädigten bis amorphen Bereiche nur gering bis gar nicht aus. Hierdurch kann ein hoher Kontrast in der Tiefenverteilung der Defektkonzentration zwischen Oberflächenschicht und der vergrabenen amorphen Schicht erzielt werden.

7.2 Ätzzraten

In Abb.7.4a - c ist schematisch die Vorgehensweise zur Bestimmung der Ätzrate innerhalb der vergrabenen geschädigten Schicht skizziert. Die Probe wurde nach der Bestrahlung mittels RIE lateral strukturiert, wodurch definierte Kanten für eine Unterätzung erzeugt wurden. Anschließend wurde die Probe in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C geätzt. Abb.7.4d zeigt die Mikroskopaufnahme der Draufsicht auf eine x-Schnitt Probe, die sich für 63 min in der Säurelösung befand. Durch das Herausätzen der stark geschädigten bzw. amorphen Schicht in der HF-Lösung entsteht im unterätzten Bereich ein Luftschlitz mit darüber liegender sehr dünner Membran. Aufgrund von Interferenzen an dünnen Schichten entsteht bei der Betrachtung im Lichtbildmikroskop im unterätzten Bereich ein Interferenzmuster. Dieses gibt Auskunft über die unterätzte Weglänge Δx , woraus dann mittels bekannter Ätzdauer die Ätzrate bestimmt werden kann.

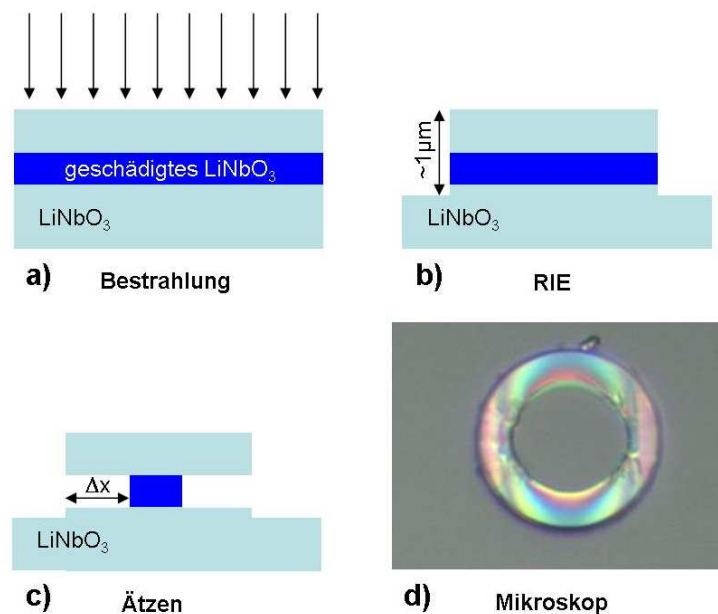


Abb. 7.4: Schematische Vorgehensweise zur Bestimmung der Ätzraten, bei der nach der Bestrahlung a) mittels RIE definierte Kanten hergestellt wurden b), an denen sich nach dem Ätzen c) die unterätzte Weglänge gut bestimmen lässt. Durch das Herausätzen der geschädigten vergrabenen Schicht entstehen am Dünnschichtsystem (Membran/ Schlitz/ Substrat) Interferenzen unterm Mikroskop d).

In Abb.7.5a sind die für unterschiedliche He-Fluenzen bestimmten Ätzzraten aufgetragen. Für eine normierte Fluenz von 0.4 dpa beträgt die Ätzzrate ca. 65 nm min^{-1} und nimmt mit steigender Fluenz zu. Ab einer Fluenz von 0.8 dpa hat die Ätzzrate eine Sättigung von ca. 105 nm min^{-1} erreicht.

Analog zu den Untersuchungen zum lateralen Ätzabtrag bewirkt eine Kurzzeitausheilung für 30 s bei 300°C keine Änderung der Ätzzrate. Eine Langzeitausheilung bei 300°C für 30 min verringert hingegen die Ätzzrate von zuvor 100 nm min^{-1} auf ca. 30 nm min^{-1} (Abb.7.5a). Dies kann durch die Bildung von Kristalliten innerhalb der amorphen Schicht erklärt werden [108,133]. In Abb.7.5b sind die Ätzzraten für die vergrabenen geschädigten Schichten zusammen mit der Ätzzratenkurve für die Schädigung mittels Ar-Ionen dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen normierten Fluenzen für eine Amorphisierung wurden hierfür die Fluenzen auf die Amorphisierungsfluenz (He: $n_{\text{dpa}}^{\text{amorph}} = 0.6 \text{ dpa}$; Ar: $n_{\text{dpa}}^{\text{amorph}} = 0.4 \text{ dpa}$) normiert aufgetragen. Die im Vergleich zur lateralen Strukturierung mittels IBEE analoge Abhängigkeit der Ätzzrate von der Fluenz und von der Ausheilung läßt schließen, daß hier der gleiche defektgesteuerte Ätzprozeß vorliegt. Beim spannungsgesteuerten Ätzprozeß bei CIS und *smart-cut*® bewirkt eine Ausheilung eine drastische Erhöhung der Ätzzrate.

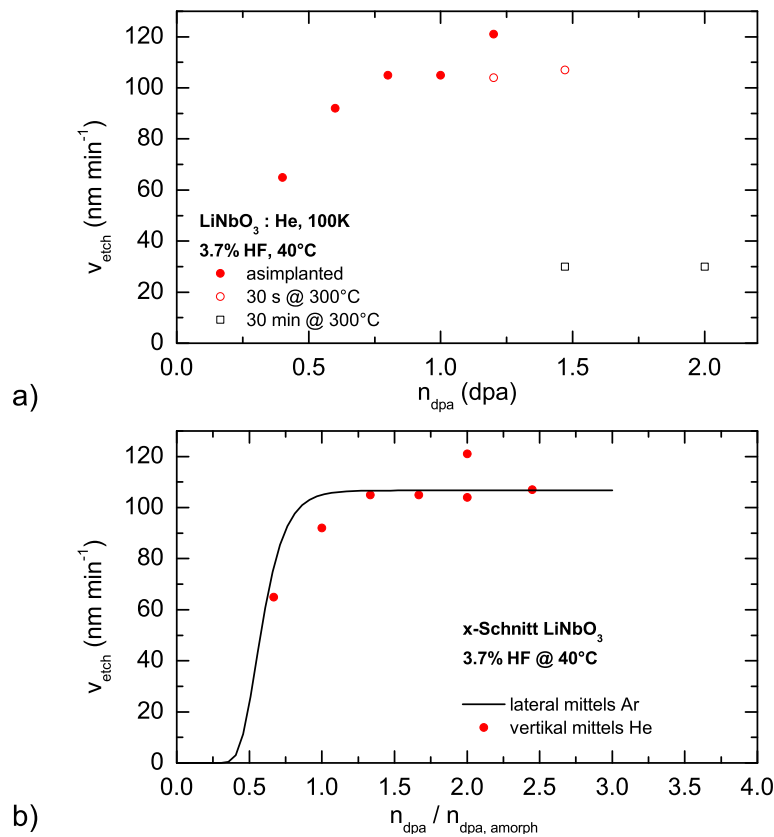


Abb. 7.5: Ätzzrate in der vergrabenen geschädigten Schicht als Funktion der normierten He-Fluenz a) sowie als Funktion der auf die Amorphisierungsfluenz normierte Fluenz für He- und Ar-Bestrahlung b).

7.3 Membrandicken und Schlitzbreiten

Aus den früheren Ätzzraten- und Defektuntersuchungen an LiNbO_3 ist bekannt, daß ab einer gemessenen kritischen Defektkonzentration (x-Schnitt: $n_{da,krit}^{x-cut} = 0.6$, z-Schnitt: $n_{da,krit}^{z-cut} = 0.25$) eine Erhöhung der Ätzrate eintritt (vgl. Abschn.2.3). Hieraus und aus den Schäden- und Ausheiluntersuchungen (30 min bei 300°C) mit He-Ionen läßt sich nun auf die hier benötigten normierten Fluenzen zurückschließen, um die entsprechenden kritischen Defektkonzentrationen zu erhalten (Abschn.4.3.2, Abb.4.17a). Für die nicht ausgeheilten Proben wird eine normierte Fluenz von $n_{dpa,krit}^{as-irr.} = 0.25$ dpa benötigt und für die ausgeheilten Proben beträgt die erforderliche normierte Fluenz $n_{dpa,krit}^{anneal} = 0.32$ dpa. In Tab.7.1 sind die kritischen Größen noch einmal zusammen aufgelistet.

Ion	$n_{da,krit}^{x-cut}$	$n_{da,krit}^{z-cut}$	$n_{dpa,krit}^{as-irr.}$ (dpa)	$n_{dpa,krit}^{anneal}$ (dpa)
Ar	0.6	0.25	0.15	0.25
He	0.6	0.25	0.25	0.32

Tab. 7.1: Aufgelistet sind die kritischen Werte $n_{da,krit}$, $n_{dpa,krit}$ für die Bestrahlung von x- und z-Schnitt LiNbO_3 mit He- und Ar-Ionen bei 100 K bzw. Raumtemperatur für die in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C eine Erhöhung der Ätzrate auftritt.

In Abb.7.6a ist die berechnete Defektverteilung (n_{dpa}) als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit 325 keV He-Ionen und einer Fluenz von $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ dargestellt. Nur Tiefenbereiche mit einer normierten Fluenz oberhalb der schraffierten Fläche ($n_{dpa} > 0.25$ dpa) werden für eine Ätzratenerhöhung ausreichend geschädigt. Somit wird nur der Bereich zwischen 600 nm und 1100 nm von der Säurelösung abgetragen und es entsteht ein Luftschlitz im LiNbO_3 -Substrat. Die darüber liegende Membran hat theoretisch eine Dicke von 600 nm.

Bei fester Fluenz bestimmt die Energie der He-Ionen die mittlere Lage des Luftschlitzes und dadurch die Dicke der Membran. In Abb.7.6b ist zu sehen, daß im Vergleich zu 325 keV für eine He-Energie von 200 keV der geschädigte Bereich oberhalb der schraffierten Fläche ca. 300 nm in Richtung Oberfläche verschoben ist. Eine Vergrößerung der Fluenz bei gleicher Energie bewirkt, daß der geschädigte Bereich oberhalb der schraffierten Fläche in Richtung Oberfläche wächst, wodurch der Schlitz größer wird und die Membrandicke abnimmt. Wie in Abb.7.6c dargestellt, vergrößert sich bei einer He-Energie von 325 keV die Schlitzbreite von 500 nm auf 650 nm, wenn die Fluenz von $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ auf $5.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ erhöht wird. Gleichzeitig verringert sich die Membrandicke um 150 nm von vorher 600 nm auf nur noch 450 nm.

Abb.7.7 zeigt die gemessene Defektkonzentration als Funktion der Tiefe für die Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO_3 mit 325 keV He und einer Fluenz von $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Es werden nur die Tiefenbereiche von der Ätzlösung angegriffen, die eine Defektkon-

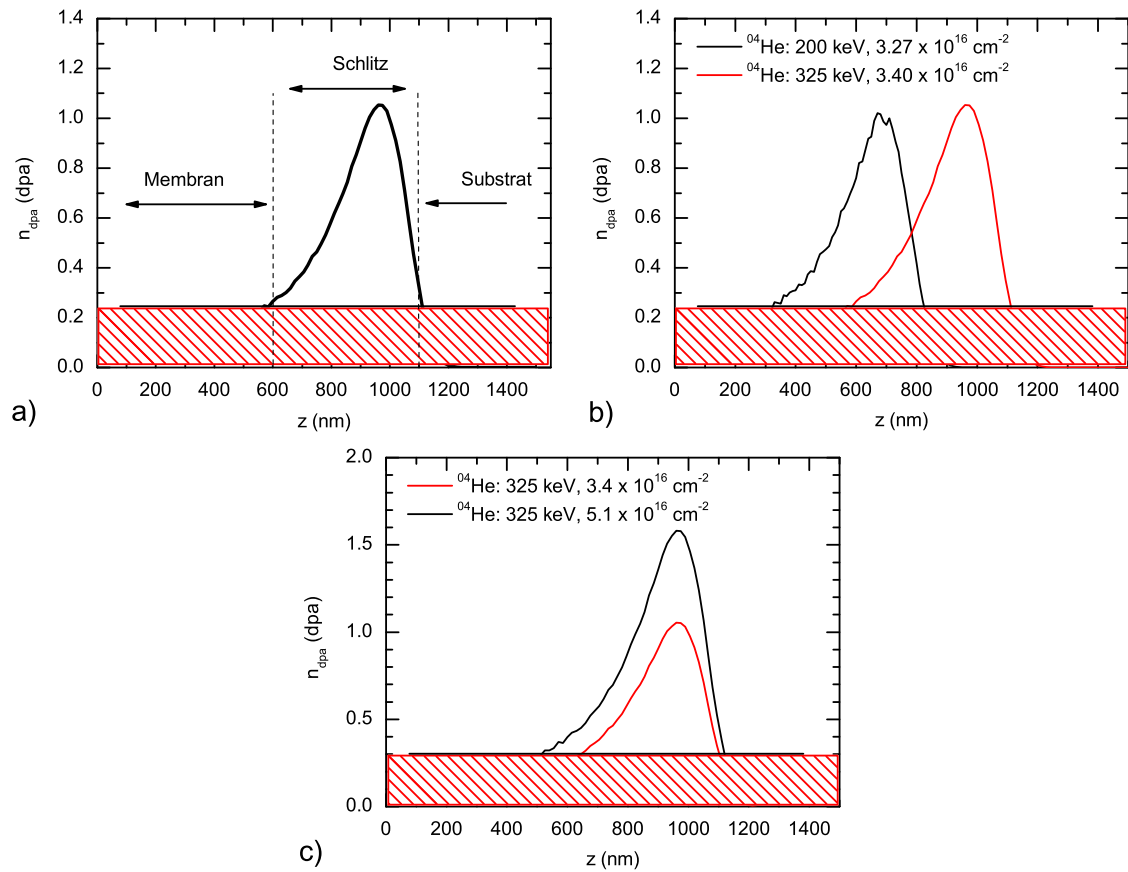


Abb. 7.6: Mittels SRIM2003 simulierte Tiefenverteilung der normierten Fluenz für 325 keV He in LiNbO_3 a) sowie für zwei verschiedenen Energien bei fester Fluenz b) und für zwei verschiedene Fluenzen bei fester Energie c).

zentration mit $n_{da} > 0.6$ aufweisen, d.h. oberhalb der schraffierten Fläche liegen. Aus der RBS-Messung ergibt sich somit eine Schlitzbreite von ca. 700 nm und eine Membranbreite von ca. 400 nm.

Abb.7.8 zeigt die SEM-Aufnahmen von x-Schnitt LiNbO_3 -Stirnflächen nach dem Ätzen in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C. Bestrahlt wurde bei 100 K mit 200 keV He und unterschiedlichen normierten Fluenzen. Einige Proben wurden vor dem Ätzprozeß für 30 min bei 300°C ausgeheilt. Für eine normierte Fluenz von 0.3 dpa beträgt die im SEM gemessene Schlitzbreite ca. 220 nm, und die Membrandicke beträgt ca. 440 nm. Für eine höhere Fluenz ($n_{dpa} = 0.4$ dpa) ist die Schlitzbreite auf 350 nm angestiegen, wobei sich gleichzeitig die Dicke der Membran auf 310 nm verringert hat. Durch eine vorherige thermische Behandlung bei 300°C für 30 min beträgt die Schlitzbreite nur noch 100 nm, während die Membran eine Dicke von 510 nm aufweist. Für eine Fluenz von 1.4 dpa und nach thermischer Ausheilung beträgt die Schlitzbreite 540 nm bei einer Membranbreite von 220 nm.

In Abb.7.9 sind die theoretischen Schlitzbreiten aus den Berechnungen mittels SRIM für 200 keV und 325 keV He-Ionen als Funktion der normierten Fluenz aufgetragen.

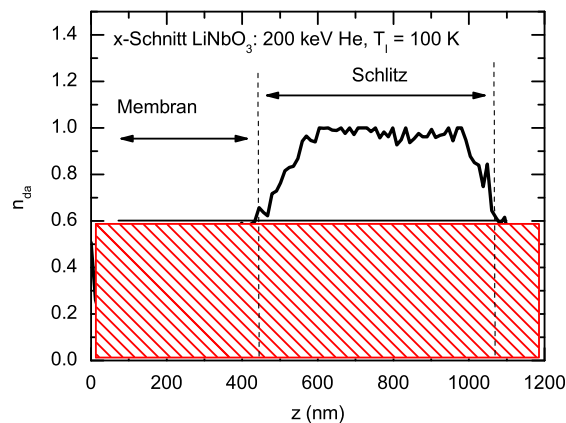


Abb. 7.7: Gemessene Tiefenverteilung der Defektkonzentration nach der Bestrahlung von x-Schnitt LiNbO₃ mit 325 keV He-Ionen bei 100 K für eine Fluenz von $3.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

Weiterhin sind die aus der RBS-Messung sowie die mit SEM an x-Schnitt LiNbO₃ gemessenen Breiten mit eingezeichnet. Berechnung und Messung zeigen den gleichen Verlauf für die Schlitzbreite und die gleiche Abhängigkeit der Breite von der normierten Fluenz. Durch eine nachträgliche Ausheilung bei 300°C für 30 min verschieben sich die Kurven parallel hin zu kleineren Schlitzbreiten.

Die mittels SEM bestimmten Breiten weisen allerdings eine große Streuung auf. Ursache hierfür ist der geringe Kontrast der Schädigung im Übergangsbereich zwischen schwach geschädigter Oberfläche und amorpher Schicht. Dadurch bewirken kleine Abweichungen bei den Ätzbedingungen (Säurekonzentration) eine große Variation bei den Membran- und Schlitzbreiten. Für die getemperten Proben, die einen hohen Kontrast in der Defektkonzentration aufweisen, sind keine starken Schwankungen für die Meßpunkt zu sehen. Ursache für die absoluten Abweichungen zwischen SEM und den theoretischen Werten für die Schlitzbreite ist die schwierige Abschätzbarkeit der Lage der Kanten von Schlitz und Membran aufgrund des schlechten Kontrastes bei den SEM-Messungen.

Je nach experimentellen Bedingungen (Fluenz, Ausheilung) konnte die Schlitzbreite über einen großen Bereich von ca. 100 nm bis hin zu 1 μm variiert werden. Weiterhin kann die Breite des Schlitzes im Falle einer vorherigen thermischen Behandlung sehr genau eingestellt werden.

Die im untersuchten Fluenzbereich mit und ohne Ausheilung hergestellten Membranen hatten Dicken zwischen 200 nm und 700 nm und stimmten gut mit den Vorhersagen aus den RBS-Messungen überein. Die besten Übereinstimmungen und geringsten Streuungen wurden wieder für die nachträglich getemperten Proben erzielt.

Der Vergleich der Oberflächen im SEM ergab für die Rauheiten der hergestellten Membranen, daß Ober- und Unterseiten der Membranen eine sehr geringe Rauheit aufweisen.

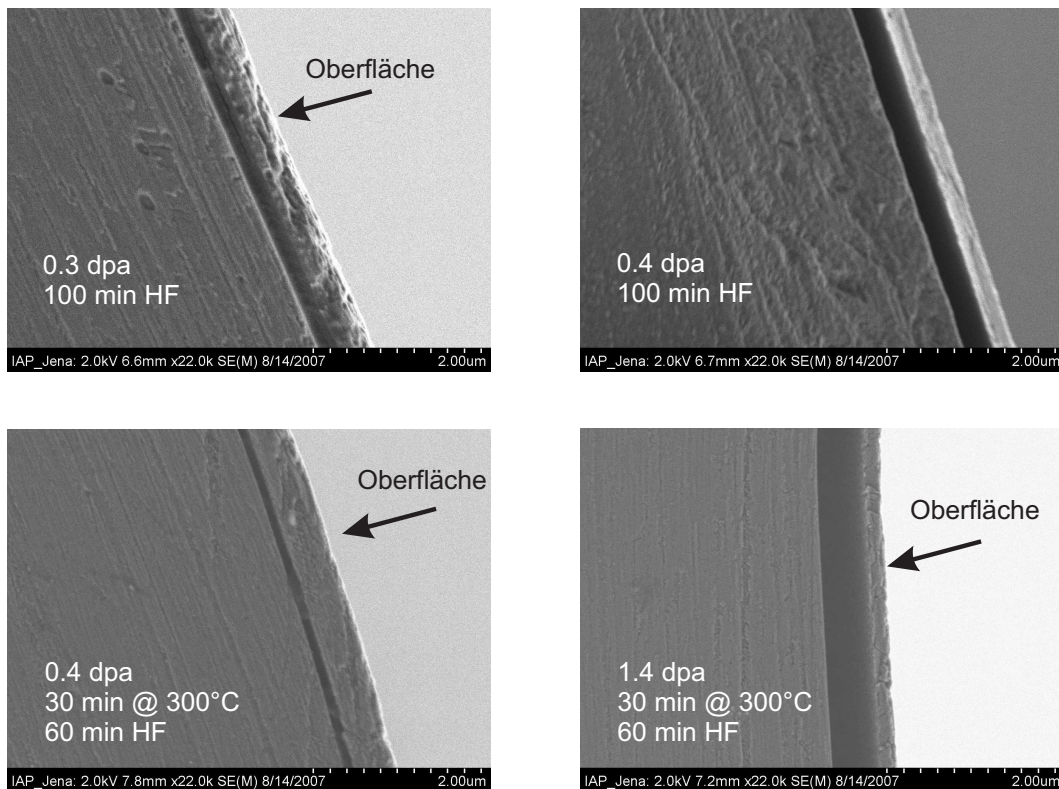


Abb. 7.8: SEM-Aufnahme von x-Schnitt LiNbO₃-Stirnfläche nach der Bestrahlung und dem Ätzen für 100 min oben) sowie nach einer thermischen Ausheilung für 30 min bei 300°C und Ätzen für 60 min unten). Bestrahlt wurde mit 200 keV He-Ionen mit unterschiedlichen normierten Fluenzen bei 100 K.

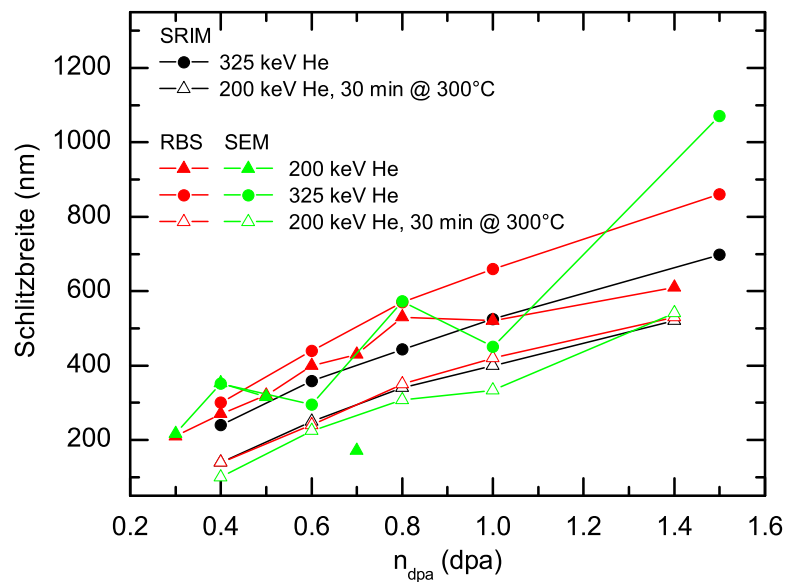


Abb. 7.9: Simulierte und gemessene Schlitzbreite (RBS, SEM) in Abhängigkeit von der normierten Fluenz für die Bestrahlung mit 200 keV und 325 keV He-Ionen mit und ohne nachträglicher Ausheilung bei 300°C für 30 min.

7.4 Anwendung

Mikroresonatorstrukturen

Abb.7.10 zeigt die SEM-Aufnahmen der Seitenansicht einer in x-Schnitt (Abb.7.10a) und einer in z-Schnitt (Abb.7.10c) LiNbO₃ hergestellten Mikroresonatorstruktur. Die Bestrahlung wurde ganzflächig mit 325 keV He-Ionen bei 100 K mit einer normierten Fluenz von $n_{dpa} = 0.4$ dpa durchgeführt. Die laterale Strukturierung erfolgte anschließend mittels reaktivem Ionenätzen (RIE), so daß Zylinderscheiben mit einer Höhe von ca. 1000 nm stehen blieben (vgl. Abschn.7.2). Danach wurde in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C geätzt. Durch das Stoppen des Ätzprozesses nach 60 min wurde nicht die gesamte amorphe Schicht unter der Scheibe weggeätzt, so daß der “Fuß” des Mikroresonators noch stehen blieb. Die kleinen Bildeinsätze in Abb.7.10 zeigen die Mikroskopaufnahmen der Draufsicht auf den Mikroresonator und die Dünnschichtinterferenzen im unterätzten Bereich. Die Membrandicke und die Schlitzbreite ist für die in x- und z-Schnitt strukturierte Mikroresonatorstruktur gleich und beträgt ca. 685 nm (Membran) bzw. 345 nm (Schlitz). Dies bestätigt die Vermutung, daß die kritische normierte Fluenz unabhängig vom Kristallschnitt ist.

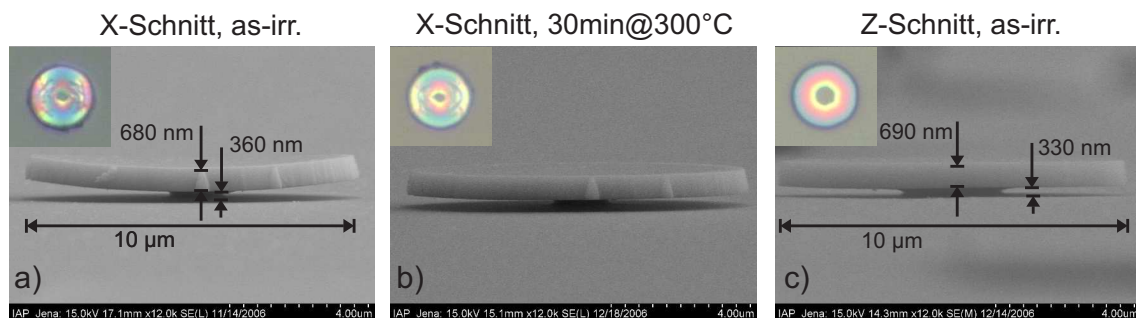


Abb. 7.10: Mikroresonatorstrukturen in x- und z-Schnitt LiNbO₃ nach dem Ätzen für 60 min.

In der SEM-Aufnahme sowie im Mikroskopbild der x-Schnitt Probe (Abb.7.10a) ist allerdings eine deutliche Aufwölbung der Membran nach oben erkennbar. Abb.7.10b zeigt die gleiche Probe, jedoch nach einer nachträglichen thermischen Behandlung für 30 min bei 300°C. Durch die Ausheilung wurde die Aufwölbung drastisch reduziert. Ursache der Aufwölbung ist eine verbleibende defektreiche Schicht ($n_{da} < 0.6$) an der Unterseite der Membran. Diese Schicht ist nicht ausreichend geschädigt und wird nicht von der Säure abgetragen. Dies ist in Abb.7.11 schematisch skizziert. Aufgrund der im Vergleich zur Dichte der defektfreien Oberfläche geringeren Dichte der geschädigten Membranunterseite entstehen Spannungen, die teilweise durch eine Aufwölbung abgebaut werden. Durch die nachträgliche thermische Behandlung heilen die Defekte in Membranunterseite fast vollständig aus, wodurch die Aufwölbung drastisch reduziert wird.

Wie die asymmetrischen Interferenzen im Mikroskopbild für den x-Schnitt zeigen, ist die Aufwölbung ausschließlich nur entlang der z-Richtung vorhanden. Deshalb ist der Mikroresonator in der z-Schnitt Probe hingegen völlig flach, und es ist keine Aufwölbung erkennbar. Aus der Richtungsabhängigkeit der Aufwölbung folgt, daß ein starker Zusammenhang mit den deplatzierten Nb-Atomen auf den bevorzugten Oktaederlücken besteht. Diese Punktdefekte bewirken wahrscheinlich ausschließlich eine Verzerrung des Gitters in z-Richtung.

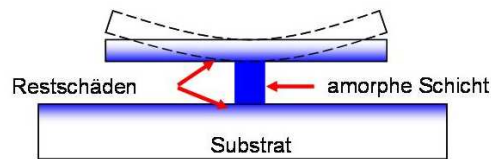


Abb. 7.11: Schematische Darstellung zur Entstehung der Aufwölbung der Membranen.

Bragg-Filter

Für die Realisierung von Bragg-Filtern müssen mehrere entsprechend dimensioniert Schlitze und Membranen übereinander gestapelt werden. In Abb.7.12a ist die berechnete Defektverteilung für einen Bragg-Filter gezeigt, der aus drei Schlitzen und drei Membranen besteht. Für die Herstellung des 3-fach Schlitzes in LiNbO_3 sind drei verschiedene Energien (295, 770 und 1270 keV) mit den entsprechenden Ionenfluenzen ($1.78, 1.94$ und $2.23 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) notwendig. Abb.7.12b zeigt die SEM-Aufnahme des 3-fach Schlitzes in einer z-Schnitt LiNbO_3 -Probe nach dem Ätzen für 390 min in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C . Die Schlitze haben eine mittlere Dicke von ca. 450 nm und die Membranen besitzen eine Breite von im Mittel ca. 550 nm.

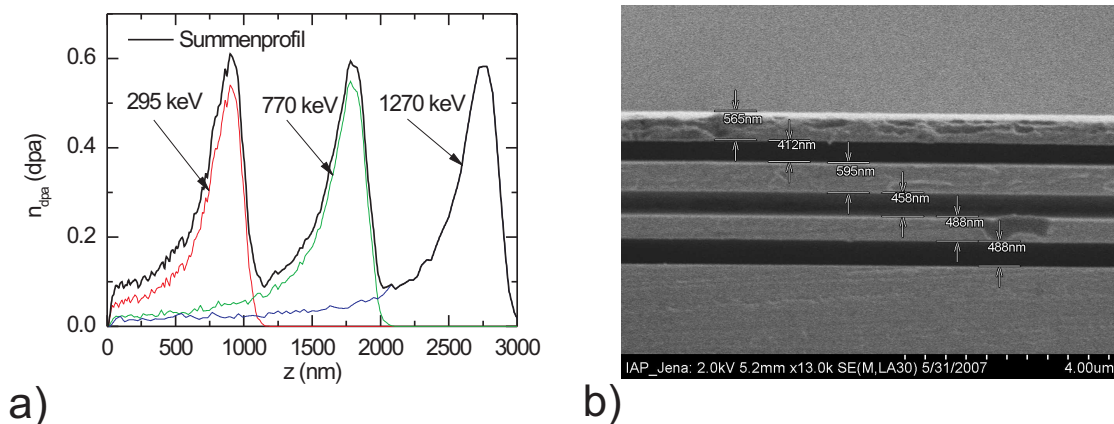


Abb. 7.12: Simuliertes Defektprofil für die Herstellung eines 3-fach Schlitzes in LiNbO_3 a) und die SEM-Aufnahme des geätzten 3-fach Schlitzes in z-Schnitt LiNbO_3 .

Kapitel 8

Herstellung komplexer optischer Systeme

8.1 3D-Strukturierung

Durch die Zusammenführung von lateraler Strukturierung und der Herstellung dünner Membranen und Schlitze ist die Realisierung von komplexen 3D-Strukturen in LiNbO_3 möglich. Solch eine Struktur ist in Abb.8.1 dargestellt und zeigt einen zweidimensionalen photonischen Kristall (PhC), der in eine LiNbO_3 -Membran hineinstrukturiert ist (vgl. Abschn.2.1.1). Die Herstellung der Struktur beinhaltet zwei Bestrahlungsschritte: einen für den Luftschlitz und die Membran und einen für die Herstellung der Löcher.

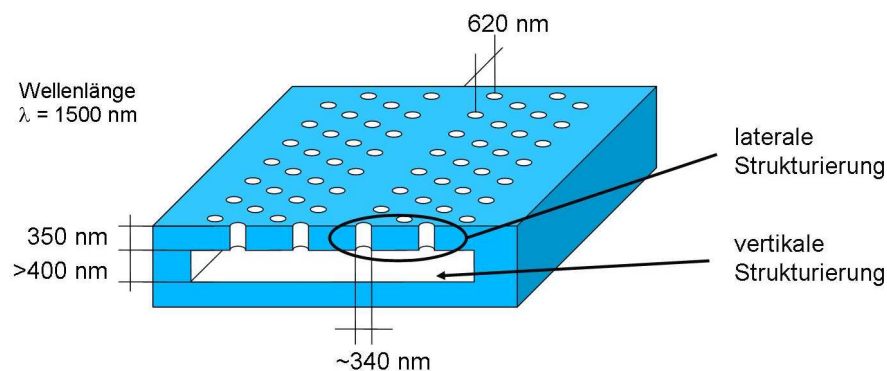


Abb. 8.1: Schematische Zeichnung eines photonischen Kristalls mit Defektwellenleiter innerhalb einer LiNbO_3 -Membran.

In Abb.8.2 ist der Ablauf der gesamten Herstellungsprozedur des PhC in x-Schnitt LiNbO_3 dargestellt. Im ersten Bestrahlungsschritt wird die Bestrahlung für die laterale Struktur (Löcher des PhC) durchgeführt. Hierfür ist eine Maske für die entsprechende selektive Bestrahlung notwendig. Als Maskenmaterial wurde SiO_2 verwendet, welches mittels Elektronenstrahlolithographie strukturiert wurde. Bestrahlt wurde bei Raumtemperatur mit einer Ar-Energie-Fluenz-Serie (vgl. Abschn.2.3) und einem Win-

kel von 0° zur Oberflächennormalen. Die normierte Fluenz des Summenprofils betrug $n_{dpa} = 0.7$ dpa. Für die ganzflächige Bestrahlung mit 285 keV He-Ionen bei 100 K im zweiten Bestrahlungsschritt wurde die Maske nach der ersten Bestrahlung entfernt. Die He-Fluenz betrug $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und entspricht einer normierten Fluenz von ca. 1.5 dpa. Durch eine nachträgliche thermische Behandlung bei 300°C für 30 min sollte die spätere Aufwölbung der Membran unterdrückt sowie ein guter Membran-Schlitz-Kontrast erzeugt werden. Vor dem eigentlichen Ätzprozeß in einer 3.7% HF-Lösung bei 40°C wurde die Stirnfläche für spätere Analysen anpoliert.

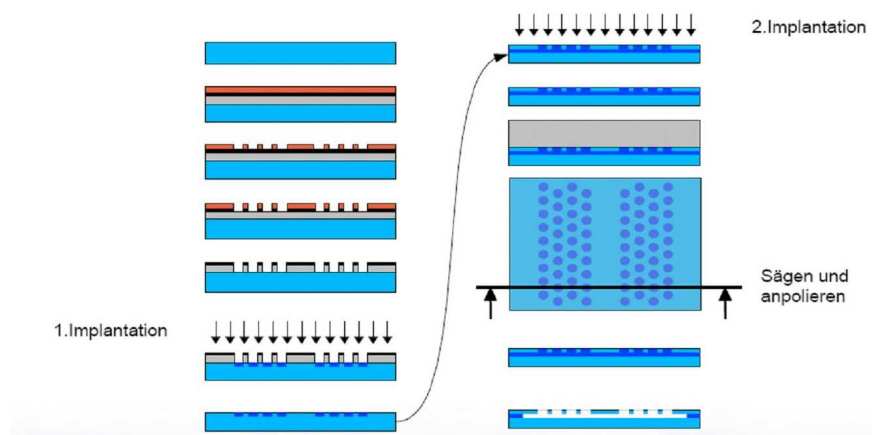


Abb. 8.2: Schematischer Herstellungsprozeß des in eine Membran eingebetteten photonischen Kristalls.

Abb.8.3 zeigt die SEM-Aufnahme (Abb.8.3a) sowie das Mikroskopbild (Abb.8.3b) von zwei erfolgreich hergestellten photonischen Kristallen mit Defektwellenleiter in der Draufsicht. Die Defektwellenleiter haben eine Länge von wenigen Millimetern und verlaufen parallel zur z-Achse des Kristalls. Wie an den Interferenzen in der Mikroskopaufnahme zusehen ist, sind die photonischen Kristalle vollständig unterätzt. In der SEM-Aufnahme ist zuerkennen, daß die Membran gewellt ist, was auch die periodischen Interferenzmuster zeigen. Dies ist eine Folge der Aufwölbung entlang der z-Richtung, wie sie im vorherigen Abschnitt an den Mikroresonatorstrukturen auftraten.

In Abb.8.4 ist der photonische Kristall mit einer höheren Vergrößerung gezeigt. Die LiNbO_3 -Membran hat eine Dicke von ca. 400 nm. Der sich darunter befindliche Luftschlitz hat dabei eine Breite von ca. 500 nm. Die Löcher haben einen mittleren Durchmesser von ca. 350 nm. Die Wände der Löcher sind allerdings konisch, obwohl bei der separaten lateralen Strukturierung mit den gleichen Parametern die Löcher senkrechte Wände aufwiesen (vgl. Abschn.6.2.1). Die Form der Löcher ist eine Folge der Überlagerung der Defektprofile aus den beiden Bestrahlungsschritten. Einige Bereiche, die im ersten Bestrahlungsschritt unterhalb der Schwelle für einen Säureangriff geschädigt sind, werden durch die zweite Bestrahlung über diese Schwelle der kritischen Defektkonzentration gehoben. Die schrägen Wände beeinflussen stark die optischen Eigen-

schaften des photonischen Kristalls und sind somit nicht erwünscht [61]. Daher sind Simulationsprogramme auf Basis der Abhängigkeit der Ätzzraten von der Schädigung erforderlich, die zudem die Überlagerung der Defektprofile berücksichtigen. In der Dissertation von H. Hartung [132] wird ein erstes Simulationsprogramm vorgestellt, mit dem sich die Bestrahlungsparameter für die gewünschte Zielstruktur finden lassen.

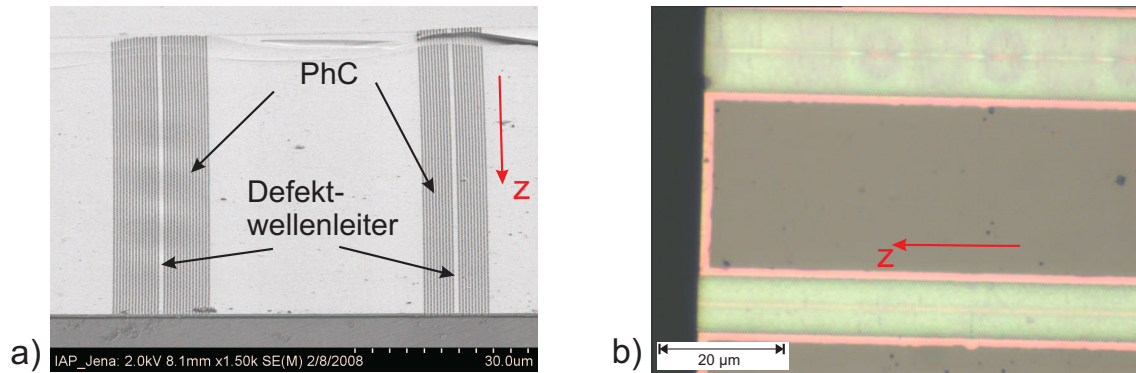


Abb. 8.3: SEM-Aufnahme a) und Mikroskopbild b) des hergestellten photonischen Kristalls in der Draufsicht, der sich in einer LiNbO_3 -Membran befindet. Die Bilder zeigen den photonischen Kristall nach einer Ätzzeit von 20 min.

Die optische Charakterisierung der photonischen Kristalle wurde am Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt, und die Ergebnisse sind in [68] sowie in der Dissertation von H. Hartung [132] ausführlich beschrieben. Mittels Dämpfungsmessungen innerhalb des Defektwellenleiters ist es möglich, Rückschlüsse auf die Bandstruktur zu schließen. Aufgrund der "schlechten" Strukturqualität ist die Dämpfung im Defektwellenleiter sehr groß und eine optische Analyse ist nicht zuverlässig durchführbar.

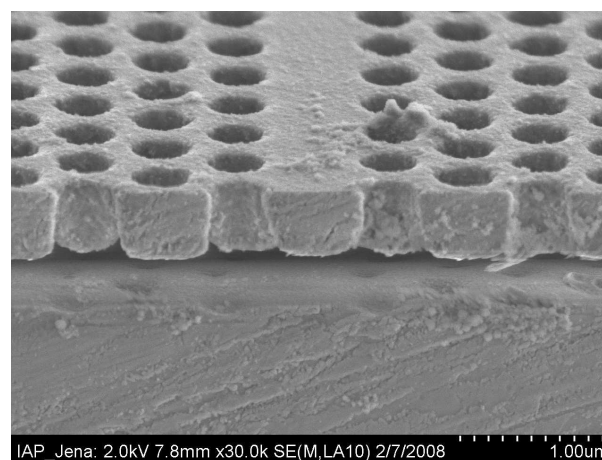


Abb. 8.4: SEM-Aufnahme mit höherer Vergrößerung des photonischen Kristalls. Die Aufnahme zeigt den Kristall nach einer Ätzdauer von 10 min.

8.2 Probleme

Abb.8.5 zeigt freitragende Strukturen in x-Schnitt LiNbO_3 (Lochfeld bzw. photonischer Kristall mit Defektwellenleiter in einer Membran), die auf die gleiche Weise wie der $2\frac{1}{2}$ D-photonische Kristall im vorherigen Abschnitt hergestellt wurde (Löcher: Ar-Serie mit $n_{dpa} = 0.7$ dpa bei RT; Membran: 250 keV He mit $n_{dpa} = 0.9$ dpa bei 100 K; Ausheilung: 300°C für 30 min).

Aufgrund der anisotropen Spannungen und den damit verbundenen richtungsabhängigen Aufwölbungen lassen sich die Strukturen nicht in jede beliebige Kristallrichtung strukturieren. In Abb.8.5a ist ein Lochfeld nach einer Ätzdauer von 50 min in einer 3.7%igen HF-Lösung bei 40°C gezeigt. Aufgrund der Lochstruktur ergibt sich eine Sollbruchstelle bzw. eine Perforation in der Membran. Dadurch kann sich das Material an den Rändern des Lochfeldes parallel zur z-Richtung “bewegen“ und die Spannungen infolge der defektreichen Membranunterseite abbauen. Die dadurch entstehende Aufwölbung ist so stark, daß die Membran an den Rändern des Lochfeldes senkrecht zur z-Richtung reißt. Dies ist gut an den Interferenzen an den oberen Rändern des Lochfeldes zu erkennen, da hier die Säure durch die Risse eindringen konnte und eine Unterätzung stattfand.

Abb.8.5b und c verdeutlicht an zwei Defektwellenleitern, daß die Risse nur senkrecht zur z-Richtung auftreten. Für den Defektwellenleiter, der senkrecht zur z-Richtung verläuft (Abb.8.5b), sind die Risse parallel zum Defektwellenleiter. Wird der Defektwellenleiter hingegen entlang der z-Richtung strukturiert (Abb.8.5c), sind Risse nur an den Stirnflächen des Defektwellenleiters zu erkennen, während innerhalb des photonischen Kristalles keine Risse auftreten.

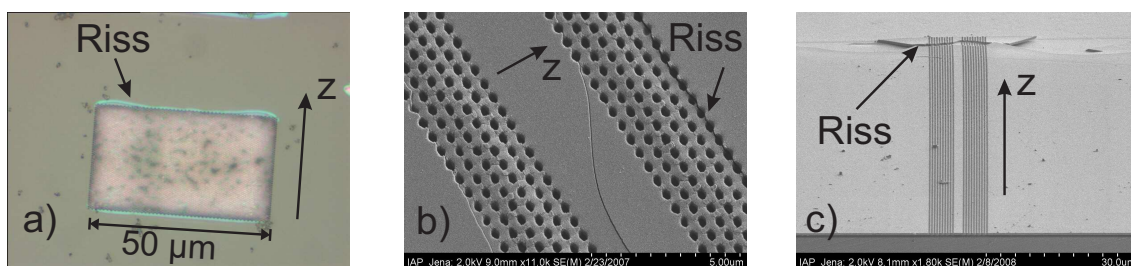


Abb. 8.5: Lochfeld in einer x-Schnitt LiNbO_3 -Membran a) sowie Defektwellenleiter in einer x-Schnitt-Membran die entlang der y-Richtung b) bzw. entlang der z-Richtung c) strukturiert wurden.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Voraussetzungen für die Realisierung von 3D-Strukturen in Lithiumniobat (LiNbO_3) mittels ionenstrahlverstärktem Ätzen (Ion Beam Enhanced Etching, IBEE) zu schaffen und komplexe optische Strukturen (z.B.: Bragg-Filter, $2\frac{1}{2}$ D-photonische Kristalle) herzustellen. Hierfür wurden Grundlagenuntersuchungen für die Herstellung von dünnen Membranen und Schlitzten sowie weiterführende Grundlagenuntersuchungen zur lateralen Strukturierung von LiNbO_3 mittels IBEE durchgeführt. Dazu war es erforderlich, die Wirkung von nuklearem und elektronischem Energieverlust auf die Defektbildung systematisch in Abhängigkeit von der Ionenart (H, He, Li, N, O, Si, Ar), der Ionenenergie (20 keV ... 5 MeV) und der Bestrahlungstemperatur zu untersuchen. Weiterhin wurde die Auswirkung einer nachträglichen thermischen Behandlung auf die erzeugten Defekte untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse erlauben eine - zumindest semi-empirische - Vorhersage der Konzentration und räumlichen Verteilung der erzeugten Defekte in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen. Der Zusammenhang zwischen der Defektkonzentration und der Ätzrate in Abhängigkeit von den Bestrahlungsbedingungen und Folgeprozesse (thermische Ausheilung) wurde in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C studiert. Dadurch ist es möglich, in Verbindung mit den Ergebnissen zu den Defektuntersuchungen, eine Vorhersage der Höhe und der räumlichen Verteilung der Ätzrate zu treffen.

Die wichtigsten Ergebnisse zur Wirkung des nuklearen Energieverlustes sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

- Bei Defektuntersuchungen in Abhängigkeit vom Kristallschnitt wurde gefunden, daß für die gleiche implantierte Ionenfluenz die mittels RBS-gemessene Defektkonzentration in x-Schnitt wesentlich größer ist als in z-Schnitt LiNbO_3 . Diese Schnittabhängigkeit der Defektkonzentration ist ein reiner Meßeffect während der RBS-Messung, wie mittels TEM-Aufnahmen gezeigt werden konnte. Folglich ist die kritische normierte Fluenz ($n_{dpa,krit}$), ab der eine Erhöhung der Ätzrate

(3.7% HF, 40°C) eintritt, unabhängig vom Kristallschnitt.

- Wie Defektuntersuchungen für die Bestrahlungen mit unterschiedlichen Ionen gezeigt haben, hängt die kritische normierte Fluenz für Raumtemperaturbestrahlungen indirekt proportional von der Ionenmasse ab. Durch den funktionellen Zusammenhang zwischen $n_{dpa,krit}$ und der Ionenmasse kann für eine Vielzahl von Ionen die kritische Fluenz ohne eine aufwendige Defektuntersuchung näherungsweise bestimmt werden. Dadurch lassen sich die notwendigen Ionenfluenzen für die Bestrahlung mit unterschiedlichen Ionenmassen vorhersagen, was eine wichtige Grundlage für Simulationsrechnungen ist.
- Da nicht die Ionenspezies sondern die Schädigung des LiNbO_3 -Kristalls die Ätzrate bestimmt, sind aus der Sicht des Ätzprozesses beim IBEE-Verfahren alle Ionen für die Bestrahlung zur Erzeugung der Strahlenschädigung geeignet.
- Leichte Ionen sind aufgrund ihrer großen Eindringtiefe besonders gut für die Bestrahlungen zur Herstellung von tiefen lateralen Strukturen geeignet. Allerdings werden im Vergleich zu schweren Ionen sehr hohe Fluenzen ($10^{16} \dots 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) benötigt. Dies liegt im Vergleich zur Bestrahlung mit den schweren Ionen an der geringeren Anzahl an primär deplatzierten Ionen sowie an der thermischen Ausheilung von Defekten innerhalb der verdünnten Stoßkaskaden.
- Aufgrund der effektiveren Schädigung bei der Tieftemperaturbestrahlung durch die Verringerung der thermischen Ausheilung können die nötigen Fluenzen allerdings deutlich reduziert werden. Bei der Bestrahlung mit He bei 100 K können im Vergleich zur Raumtemperatur die Fluenzen für eine ätzrelevante Schädigung um mindestens die Hälfte reduziert werden.
- Wie die Untersuchungen zur Defektbildung gezeigt haben, sind nicht alle Ionen für die Bestrahlung beim IBEE-Verfahren geeignet. Wegen des chemischen Einflusses bei der Implantation von Eigenatomen des LiNbO_3 -Kristalls auf die Defektbildung bei Raumtemperatur kann die Verteilung der Defektkonzentration und somit die spätere Struktur nicht vorhergesagt werden. Bei der Raumtemperaturbestrahlung mit Wasserstoff und Helium wird zudem oberhalb einer bestimmten Fluenz ein Abplatzen der implantierten Schichten aufgrund von Blasenbildung beobachtet. Durch die Bestrahlung bei 15 K können die Effekte des chemischen Einflusses sowie die Blasenbildung unterdrückt werden.
- Untersuchungen zur thermischen Behandlung bei 300°C haben gezeigt, daß die stark geschädigten Bereiche nur wenig bis gar nicht ausheilen, während die leicht geschädigten Bereiche stark ausheilen. Folglich können durch eine thermische Behandlung bei 300°C die Punktdefekte an den Rändern der amorphen Bereiche

gezielt ausgeheilt werden, wodurch sich ein höherer Kontrast der Defektkonzentration in der Grenzfläche amorph-kristallin ergibt.

- Speziell für die Bestrahlung von LiNbO_3 mit He-Ionen bei 100 K sowie mit Ar-Ionen bei Raumtemperatur und nachträglicher Ausheilung bei 300°C für 30 min wurden die kritischen Fluenzen bestimmt (He: 0.32 dpa; Ar: 0.25 dpa).
- Die RBS-Messung beeinflusst bei tiefen Temperaturen (15 K) die Defektkonzentration aufgrund der durch den elektronischen Energieverlust der He-Ionen induzierten Ausheilung. Mittels eines speziellen Simulationsprogrammes wurden die Schädigungskurven entsprechend der ionenstrahlinduzierten Ausheilung korrigiert.

Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen zum elektronischen Energieverlust ist, daß der elektronische Energieverlust zur Bildung von Strahlenschäden in Lithiumniobat führt, welche analog zu den Strahlenschäden infolge des nuklearen Energieverlustes für das IBEE-Verfahren ausgenutzt werden können. Für die Untersuchungen zum elektronischen Energieverlust mit 5 MeV Si-Ionen wurden im Einzelnen folgende wichtige Ergebnisse erzielt:

- Unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes bei der Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen (z.B.: 5 MeV Si-Ionen) können dicke amorphe Schichten für die Realisierung von tiefen Strukturen hergestellt werden. Die Dicke der amorphen Schicht ist darüber bestimmt, in welcher Tiefe der elektronische Energieverlust unter einen bestimmten Wert fällt. Dieser Wert hängt von der Ionenfluenz ab und ist für größere Ionenfluenzen kleiner. Für die Bestrahlung mit Si-Ionen und einer Fluenz von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ muß der elektronische Energieverlust für eine Amorphisierung mindestens $3 \text{ keV nm}^{-1} \text{ ion}^{-1}$ betragen.
- Die Fluenzen, die für eine Amorphisierung benötigt werden, sind im Vergleich zum nuklearen Energieverlust deutlich kleiner. Für die Bestrahlung mit Si-Ionen unter Ausnutzung des elektronischen Energieverlustes beträgt die Fluenz für die Herstellung amorpher Schichten ca. 1/10 der Fluenzen, wie sie beim IBEE-Verfahren unter Ausnutzung des nuklearen Energieverlustes benötigt werden. Dadurch kann ein großes Ersparnis bei der Implantationszeit erzielt werden. Außerdem wird im Gegensatz zu den Energie-Fluenz-Serien beim nuklearen Energieverlust nur eine Ionenenergie beim Bestrahlungsprozess benötigt.
- Die Volumenexpansion von amorphem LiNbO_3 beträgt 10% und ist somit identisch zur Volumenexpansion von amorphem LiNbO_3 , welches unter Ausnutzung des nuklearen Energieverlustes geschädigt wurde.

- Die ermittelten Ätzraten für LiNbO_3 , welches infolge des elektronischen Energieverlustes geschädigt wurde, sind identisch zu den Ätzraten aus den Untersuchungen zum nuklearen Energieverlust. Die vernachlässigbar kleinen Ätzraten für kleine Defektkonzentrationen und die hohe Ätzrate für amorphes Material bedeuten wie beim nuklearen Energieverlust einen sehr hohen Kontrast der Ätzrate.
- Aufgrund der geringen Fluenzen ist die Schädigung im nuklearen Energieverlustbereich sehr gering. Dadurch ist die maximale Ätzrate in diesem Bereich vernachlässigbar klein. Weiterhin ist die Schädigung im Übergangsbereich zwischen elektronischem und nuklearem Energieverlust so gering, daß unter den hier verwendeten Bestrahlungsbedingungen die Ätzrate in diesem Tiefenbereich nur leicht erhöht ist.

Die Ergebnisse zur Defektuntersuchung bei nuklearem und elektronischem Energieverlust wurden anschließend auf die Strukturierung angewendet und das Potential des Verfahrens an Beispielstrukturen demonstriert. Dabei konnten erstmals 3D-Mikro- und Nanostrukturen mit hohem Aspektverhältnis in LiNbO_3 realisiert werden. Die Ergebnisse zur Strukturierung mittels IBEE-Verfahren sind in den folgenden Punkten aufgelistet:

- Die laterale Strukturierung mit Strukturturen bis zu einigen Mikrometern wird mittels IBEE und Ausnutzung des nuklearen Energieverlustes und der Bestrahlung mit mehreren aufeinanderfolgenden Ionenenergien mit entsprechender Ionenfluenz (Energie-Fluenz-Serien) beherrscht. Hierfür können neben den bisher verwendeten Ar-Ionen auch leichte Ionen für die Bestrahlung benutzt werden. Die Strukturen sind durch nahezu senkrechte Wände und einem hohen Aspektverhältnis gekennzeichnet. Dies wurde am Beispiel einer photonischen Kristallstruktur sowie an einem Rippenwellenleiter demonstriert. Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen von 100 nm konnten unter den hier gegebenen technischen Bedingungen mit Strukturturen bis ca. 1 μm hergestellt werden. Tiefere Strukturen wurden mittels HF-resistenter Chrom-Maske und einer IBEE-Mehrfachanwendung hergestellt. Die möglichen lateralen Abmessungen sind bei dieser Methode und der verwendeten Chrom-Maske aufgrund des Maskenherstellungsprozesses im Bereich von Mikrometern.
- Der elektronische Energieverlust ermöglicht die Herstellung tiefer Strukturen mit hohem Aspektverhältnis und fast senkrechten Wänden, wie dies an einer hergestellten photonischen Kristallstruktur demonstriert wurde. Da nur im elektronischen Energieverlustbereich die Ätzrate deutlich erhöht ist, erlaubt dies eine Reduzierung der Maskendicke bei der lateralen Strukturierung. Allerdings ist aufgrund der noch vorhandenen Defekte im Übergangsbereich die Rauheit der

geätzten Oberfläche gegenüber der Oberfläche von unbestrahltem Material leicht erhöht.

- Die Bestrahlung mit leichten Ionen (H, He) ermöglicht die Herstellung einer vergrabenen geschädigten Schicht, wobei die Oberfläche nur gering geschädigt ist. Allerdings sind aufgrund der Blasenbildung, die auch bei der Raumtemperaturbestrahlung von He auftritt, Bestrahlungen bei tiefen Temperaturen notwendig. Werden dagegen die Bestrahlung mit schweren Ionen (z.B.: Ar) durchgeführt, wird die Oberflächenschicht zu stark geschädigt, so daß diese Ionen für die Herstellung dünner Membranen nicht geeignet sind.
- Dünne Membranen und Schlitze wurden erfolgreich nach der Bestrahlung mit He-Ionen und einer Bestrahlungstemperatur von 100 K und Ätzen in einer 3.7%-igen HF-Lösung bei 40°C hergestellt (vertikale Strukturierung).
- Über die Energie und die Fluenz können die Schlitz- und Membranbreiten in einem weiten Bereich unabhängig voneinander eingestellt werden. Durch eine thermische Ausheilung wird der Kontrast der Schädigung deutlich erhöht, wodurch die Breiten sehr genau eingestellt werden können. Aufgrund der schnittunabhängigen kritischen normierten Fluenz sind die Membrandicken und Schlitzbreiten für die gleichen Bestrahlungsbedingungen in x- und z-Schnitt LiNbO_3 gleich.
- Durch die Bestrahlung mit mehreren Energien ist es sogar möglich, mehrere Membranen und Schlitze übereinander zu stapeln, wie dies an einem 3-fachen Schlitz gezeigt wurde. Dadurch können zum Beispiel Bragg-Filter realisiert werden.
- Restschäden in der Unterseite der Membran führen allerdings zu einer Aufwölbung der Strukturränder. Die Aufwölbung tritt nur entlang der z-Richtung auf. Durch eine nachträgliche Ausheilung der verbliebenen Defekte an der Membranunterseite kann die Aufwölbung deutlich verringert werden.
- Durch die Kombination von lateraler Strukturierung mit der vertikalen Strukturierung ist die Herstellung dreidimensionaler Strukturen in LiNbO_3 mittels IBEE möglich. Dies wurde erfolgreich am Beispiel eines $2\frac{1}{2}$ D-photonischen Kristalles mit Defektwellenleiter für eine Wellenlänge von 1500 nm demonstriert. Dabei wurde erstmalig die Lochstruktur des photonischen Kristalles in eine frei schwebende Membran eingebettet. Aufgrund der Überlagerung der Defektprofile von lateraler und vertikaler Strukturierung sind die Löcher des photonischen Kristalles konisch und nicht senkrecht, wie dies im lateralen Strukturierungsfall beobachtet wurde.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichen zukünftig die Herstellung photonischer Mikro- und Nanostrukturen in Lithiumniobat mit hoher Qualität.

Weiterführende Arbeiten bestehen darin, die IBEE-Technik und das Verfahren zu optimieren. Zu den Aufgaben zählen:

- Entwicklung von Simulationsprogrammen auf Basis der Ergebnisse zur Defekt- und Ätzratenuntersuchung, wie dies schon geschehen ist [132]
- Weiterentwicklung der Maskentechnologie
 - dickere Masken
 - Maskenoberflächen mit geringer Rauheit
 - Herstellung freitragender Masken
- Untersuchungen zu den anisotropen Spannungen bei der Membranherstellung
 - Vermeiden der Spannungen durch gezielte Temperung
 - Entwicklung spannungsresistenter Strukturdesigns durch Spannungssimulationsrechnungen
- Experimente zum elektronischen Energieverlust und dem Verständnis zur Defektbildung
 - Bestrahlungen bei tiefen und hohen Temperaturen
 - Untersuchung des Ausheilverhaltens zur Minimierung der Rauheit von geätzten Oberflächen
- Bestrahlungen mit schweren Ionensorten bei sehr hohen Temperaturen als Alternative zur Tieftemperaturbestrahlung bei der Membran- und Schlitzherstellung.

Literaturverzeichnis

- [0] D. Luippold, *Kleine Geschichten für Goethefreunde*, Engelhorn Verlag, Stuttgart.
- [1] J.L. Jackel, R.E. Howard, E.L. Hu, and S.P. Lyman, Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 907.
- [2] P.W. Leech, M.C. Ridgway, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (6) (1999) 3358.
- [3] S. Winnall, S. Winderbaum, Defence Science and Technology Organisation (www.dsto.defence.gov.au/corporate/reports/DSTO-TN-0291.pdf), 2000.
- [4] M. Tamura, S. Yoshikado, Sci. Technol. Adv. Mater. 2 (2001) 563.
- [5] M. Roussey, M. Bernal, N. Courjal, and F.I. Baida, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 241101.
- [6] W.S. Yang, H.-Y. Lee, W.K. Kim, D.H. Yoon, Opt. Mater. 27 (2005) 1642.
- [7] W.J. Park, W.S. Yang, W.K. Kim, H.Y. Lee, J.-W. Lim, M. Isshiki, D.H. Yoon, Opt. Mater. 28 (2006) 216.
- [8] H. Hu, A. P. Milenin, R. B. Wehrspohn, H. Hermann, and W. Sohler, J. Vac. Sci. Technol. A 24 (4) (2006) 1012.
- [9] Z. Ren, P.J. Heard, J.M. Marshall, P.A. Thomas, S. Yu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 034109.
- [10] G. Ulliac, N. Courjal, H.M.H. Chong, R.M. De La Rue, Opt. Mater. 31 (2008) 196.
- [11] L. Gui, H. Hu, M. Garcia-Granda, W. Sohler, Opt. Express 17 (5) (2009) 3923.
- [12] D.S. Hines, K.E. Williams, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (3) (2002) 1072.
- [13] N. Courjal, M. Roussey, M.-P. Bernal, F.I. Baida, 12th ECIO 2005.
- [14] F. Lacour, N. Courjal, M.P. Bernal, A. Sabac, C. Bainier, M. Spajer, Opt. Mater. 27 (2005) 1421.
- [15] M.P. Bernal, N. Courjal, J. Amet, M. Roussey, C. Hou, Opt. Commun. 265 (2006) 180.
- [16] I.E. Barry, G.W. Ross, P.G.R. Smith, R.W. Eason, G. Cook, Mater. Lett. 37 (1998) 246.
- [17] I.E. Barry, G.W. Ross, P.G.R. Smith, R. W. Eason, G. Cook, Appl. Phys. Lett. Vol. 74 (10) (1999) 1487.

- [18] S. Mailis, G.W. Ross, L. Reekie, J.A. Abernethy, R.W. Eason, *Electron. Lett.* 36 (2000) 1801.
- [19] C. Sones, S. Mailis, V. Apostolopoulos, I.E. Barry, C. Gawith, P.G.R. Smith, and R.W. Eason, *J. Micromech. Microeng.* 12 (2002) 53.
- [20] M. Müller, E. Soergel, K. Buse, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 1824.
- [21] V. Dierolf, C. Sandmann, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3987.
- [22] S. Grilli, P. Ferraro, P. de Natale, B. Tiribilli, M. Vassalli, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 233106.
- [23] V.Y. Shur, *Ferroelectrics* 340 (2006) 3.
- [24] P. Ferraro, S. Grilli, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 133111.
- [25] I.T. Wellington, C.E. Valdivia, T.J. Sono, C.L. Sones, S. Mailis, R.W. Eason, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 4215.
- [26] V. Dobrusin, S. Ruschin, L. Shpisman, *Opt. Mater.* 29 (2007) 1630.
- [27] H. Hu, R. Ricken, W. Sohler, R.B. Wehrspohn, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 19 (6) (2007) 417.
- [28] M.R. Beghoul, B. Fougere, A. Boudrioua, C. Darraud, S. Latreche, R. Kremer, P. Moretti, J.C. Vareille, *Opt. Quant. Electron.* 39 (2007) 333.
- [29] B. M. Assouar, B. Vincent, H. Moubchir, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* 55 (2) (2008) 273.
- [30] A. C. Muir, C. L. Sones, S. Mailis, R. W. Eason, T. Jungk, A. . Hoffmann, E. Soergel, *Opt. Express* (16) (4) (2008) 2336.
- [31] C. L. Sones, A. C. Muir, Y. J. Ying, S. Mailis, R. W. Eason, T. Jungk, Á. Hoffmann, E. Soergel, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 072905.
- [32] H.J. Lee, S.Y. Shin, *Electron. Lett.* 31 (1995) 268.
- [33] T.-L. Ting, L.-Y. Chen, W.-S. Wang, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 18 (4) (2006) 568.
- [34] C.-C. Lai, C.-Y. Chang, Y.-Y. Wei, W.-S. Wang, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 20 (9) (2008) 682.
- [35] M. Kawabe, M. Kubota, K. Masuda, S. Namba, *J. Vac. Sci. Technol.* 15 (3) (1978) 1096.
- [36] M. Kawabe, S. Hirata, S. Namba, *IEEE CAS-26* (1979) 103.
- [37] G. Götz, H. Karge, *Nucl. Inst. and Meth.* 209/210 (1983) 1079.
- [38] C.I.H. Ashby, G.W. Arnold, P.J. Brannon, *J. Appl. Phys.* 65 (1) (1989) 93.
- [39] D.M. Gill, D. Jacobson, C.A. White, C.D.W. Jones, Y. Shi, W.J. Minford, A. Harris, *J. Lightwave Technol.* 22 (3) (2004) 887.

- [40] P. Bunton, M. Binkley, G. Asbury, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 65 (1997) 411.
- [41] F. Meriche, E. Neiss-Clauss, R. Kremer, A. Boudrioua, E. Dogheche, E. Fogarassy, R. Mouras, A. Bouabellou, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1327.
- [42] E.G. Gamaly, S. Juodkazis, V. Mizeikis, H. Misawa, A.V. Rode, W.Z. Krolikowski, K. Kitamura, *Current Applied Physics* 8 (2008) 416.
- [43] J. Lamela, G. Lifante, T.P.J. Han, F. Jaque, A. García-Navarro, J. Olivares, F. Agulló-López, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3918.
- [44] G.Y. Zhou, M. Gu, *Opt. Lett.* 31 (18) (2006).
- [45] M. Levy, R.M. Osgood Jr., A. Kumar, H. Bakhru, *Appl. Phys. Lett.* 71 (18) (1997) 2617.
- [46] B. Aspar, H. Moriceau, E. Jalaguier, C. Lagahe, A. Soubie, B. Biasse, A.M. Papon, A. Claverie, J. Grisolia, G. Benassayag, F. Letertre, O. Rayssac, T. Barge, Maleville, B. Ghyselen, *J. Electron. Mater.* 30 (7) (2001) 834.
- [47] M. Levy, R.M. Osgood Jr., R. Liu, L.E. Cross, G.S. Cargill III, A. Kumar, H. Bakhru, *Appl. Phys. Lett.* 73 (16) (1998) 2293.
- [48] A.M. Radojevic, M. Levy, R.M. Osgood Jr., A. Kumar, H. Bakhru, C. Tian, C. Evans, *Appl. Phys. Lett.* 74 (21) (1999) 3197.
- [49] R. Liu, R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross, M. Levy, R.M. Osgood, A. Kumar, H. Bakhru, *Ferroelectrics* 248 (1) (2000) 45.
- [50] I. Szafraniak, I. Radu, R. Scholz, M. Alexe, U. Gösele, *Integrated Ferroelectrics* 55 (2003) 983.
- [51] P. Rabiei, P. Gunter, *Appl. Phys. Lett.* 85 (20) (2004) 4603.
- [52] R.M. Roth, T. Izuhara, R.L. Espinola, D. Djukic, R.M. Osgood Jr., S. Bakhru, H. Bakhru, *Opt. Lett.* 30 (9) (2005) 994.
- [53] D. Djukic, T. Izuhara, R.M. Roth, R.M. Osgood Jr., S. Bakhru, H. Bakhru, *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)* (2005).
- [54] R.M. Roth, D. Djukic, Y.S. Lee, R.M. Osgood Jr., S. Bakhru, B. Laulicht, K. Dunn, H. Bakhru, L. Wu, M. Huang, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 112906.
- [55] Y.C. Yu, C.H. Chen, H. Niu, J.Y. Hsu, T.N. Yang, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 256 (2007) 558.
- [56] D. Djukic, R.M. Roth, R.M. Osgood Jr., K. Evans-Lutterodt, H. Bakhru, S. Bakhru, D. Welch, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 112908.
- [57] A. Guarino, G. Poberaj, D. Rezzonico, R. Degl'Innocenti, P. Günter, *nature photonics* 1 (2007) 407.
- [58] J.H. Lehmann, K.E. Hurst, A.M. Radojevic, A.C. Dillon, R.M. Osgood Jr., *Opt. Lett.* 32 (7) (2007) 772.
- [59] Y.-K. Wu, W.-S. Wang, *J. Lightwave Technol.* Vol.26 No.2, (2008) 286.

- [60] J.D. Joannopoulos, R.D. Meade, J.N. Winn: Photonic Crystals, Princeton University Press (1995).
- [61] G.W. Burr, S. Diziain, M.-P. Bernal, Opt. Express 16 (9) (2008) 6302.
- [62] M. Augustin, Dissertation: Optik in photonischen Kristallen mit niedrigem Brechzahlkontrast, Jena 2005.
- [63] M.C. George, A. Mohraz, M. Piech, N.S. Bell, J.A. Lewis, P.V. Braun, Adv. Mater. 21 (2009) 66.
- [64] S.A. Rinne, F. García-Santamaría, P.V. Braun, nature photonics 2 (2008) 52.
- [65] Th.F. Krauss, R.M. de la Rue, S. Brand, Nature 383 (1996) 699.
- [66] E. Chow, S.Y. Lin, S.G. Johnson, P.R. Villeneuve, J.D. Joannopoulos, J.R. Wendt, G.A. Vawter, W. Zubrzycki, H. Hou, A. Alleman, Nature 407 (2000) 6807.
- [67] F. Lacour, A. Sabac, M. Spajer, J. of the Korean Phys. Soc. 47 (2005).
- [68] H. Hartung, R. Geiss, Th. Gischkat, F. Schreppe, R. Iliew, Th. Pertsch, F. Lederer, W. Wesch, E.-B. Kley, A. Tünnermann, LEOS Winter Topicals Meeting Series (2009) 64.
- [69] A. Räuber: CHEMESTRY AND PHYSICS OF LITHIUM NIOBATE, Current Topics in Materials Science, North-Holland Publishing Company, 1978.
- [70] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, A.P. Grande, F. Mo, J. Cryst. Growth 18 (1973) 179.
- [71] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken, A.P. Grande, J. Cryst. Growth 22 (1974) 230.
- [72] R. Weis and T. Gaylord, Appl. Phys. A 37, A191 (1985).
- [73] G. Boyd, R. Miller, K. Nassau, W. Bond, A. Savage, Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 234.
- [74] Landolt-Börnstein, Herausgeber: Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik; Neue Serie III/3, Ferro- und Antiferroelektrische Substanzen, Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York, 1969.
- [75] A.M. Prokhorov, Yu.S. Kuz'minov: Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate, Adam Hilger, 1990.
- [76] K.K. Wong, Properties of Lithium Niobate: INSPEC, Stevenage, Herts, UK, 2002.
- [77] L. Arizmendi, Phys. Stat. Sol. A 201 (2) (2004) 253.
- [78] F. Schreppe, Th. Gischkat, H. Hartung, E.-B. Kley, Werner Wesch, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 250 (2006) 164.
- [79] F. Schreppe, Th. Gischkat, H. Hartung, E.-B. Kley, Werner Wesch, A. Tünnermann, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 908E 0908-OO16-01.1 (2006).
- [80] M. Bianconi, F. Bergamini, G.G. Bentini, A. Cerutti, M. Chiarini, P. De Nicola, G. Pennestri, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 266 (2008) 1238.
- [81] H. Ryssel, I. Ruge: Ionenimplantation, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1978.

-
- [82] G. Götz, K. Gärtner: High Energy Ion Beam Analysis of Solids, Akademie-Verlag Berlin, 1988.
- [83] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen: Ion-Solid Interactions: Fundamentals, Applications, Cambridge University Press, 1996.
- [84] J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark: The Stopping and Range of Ions in Solids, Pergamon Press, New York, 2003.
- [85] F. Gibbons, Proc. IEEE 60 (1972) 1062.
- [86] F.F. Morehead, B.L. Crowder, Rad. Eff. 6 (1970) 27.
- [87] N. Hecking, K.F. Heidemann, E. Te Kaat, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 15 (1986) 760.
- [88] E. Wendler, W. Wesch, E. Alves, and A. Kamarou, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 218 (2004) 36.
- [89] A. Rivera, J. Olivares, G. García, J.M. Cabrera, F. Agull-Rueda, F. Agulló-López, Phys. Stat. Sol. A 206 (6) (2009) 1109.
- [90] M.P.R. Waligórski, R.N. Hamm, R. Katz, Nucl. Tracks and Radiat. Meas. - Int. J. Radiat. Appl. Instrum. D 11 (1986) 309.
- [91] G. Schwietz, K. Czerski, M. Roth, F. Staufenbiehl, P.L. Grande, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 225 (2004) 4.
- [92] S.M.M. Ramos, B. Canut, M. Ambri, N. Bonardi, M. Pitaval, H. Bernas, J. Chaumont, Radiation Effects and Defects in Solids 143 (1998) 299.
- [93] G.G. Bentini, M. Bianconi, L. Correra, M. Chiarini, P. Mazzoldi, C. Sada, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, J. Appl. Phys. 96 (2004) 242.
- [94] D. Lesueur, A. Dunlop, Radiat. Eff. Defects Solids 126 (1993) 163.
- [95] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Phys. Rev. B 46 (1992) 14362.
- [96] G. Szenes, Phys. Rev. B 60 (1999) 3140.
- [97] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 166-167 (2000) 903.
- [98] A. Meftah, J.M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 237 (2005) 563.
- [99] F. Agulló-López, G. García, J. Olivares, J. Appl. Phys. 97 (2005) 93514.
- [100] N. Itoh, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 135 (1998) 175.
- [101] F. Agulló-López, A. Méndez, G. García, J. Olivares, J.M. Cabrera, Phys. Rev. B 74 (2006) 174109.
- [102] A. Rivera, A. Méndez, G. García, J. Olivares, J.M. Carbrera, F. Agulló-López, J. Lumin. 128 (2008) 703.

- [103] S. Jetschke, Dissertation: Veränderung der Struktur und der optischen Eigenschaften von LiNbO_3 durch Ionenimplantation und nachfolgender Temperung, Jena, 1984.
- [104] D.T.Y. Wei, W.W. Lee, L.R. Bloom, Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 329.
- [105] G.L. Destefanis, P.D. Townsend, J.P. Gailliard, Appl. Phys. Lett. 32 (1978) 293.
- [106] B.R. Appleton, G.M. Beardsley, G.C. Farlow, W.H. Christie, P.R. Ashley, J. Mater. Res. 1 (1986) 104.
- [107] S.-L. Li, K.-M. Wang, F. Chen, X.-L. Wang, G. Fu, D.-Y. Shen, H.-J. Ma, R. Nie, Opt. Express 12 (5) (2004) 747.
- [108] S. Jetschke, K. Hehl, Phys. Stat. Sol. A 88 (1985) 193.
- [109] B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moretti, S. Ould Salem, S.M.M. Ramos, P. Thevenard, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 91 (1994) 312.
- [110] H. Karge, G. Götz, U. Jahn, S. Schmidt, Nucl. Instrum. Meth. 182/183 (1981) 777.
- [111] G.T. Reed, B.L. Weis, Electron. Lett. 23 (8) (1987) 424.
- [112] P. Moretti, P. Thevenard, K. Wirl, P. Hertel, H. Hesse, E. Krätzig, G. Godefroy, Ferroelectrics 128 (1992) 13.
- [113] G.G. Bentini, M. Bianconi, M. Chiarini, L. Correra, C. Sada, P. Mazzoldi, N. Argiolas, M. Bazzan, R. Guzzi, J. Appl. Phys. 92 (11) (2002) 6477.
- [114] C.H.I. Ashby, P.J. Brannon, Appl. Phys. Lett. 49 (8) (1986) 475.
- [115] A. García-Navarro, A. Méndez, J. Olivares, G. García, F. Agulló-López, M. Zayat, D. Levy, L. Vazquez, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 249 (2006) 172.
- [116] J. Reinisch, F. Schrepel, Th. Gischkat, W. Wesch, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) D298.
- [117] J. Reinisch, Examensarbeit, Jena, 2008.
- [118] K. Gärtner, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 227 (2005) 522.
- [119] Th. Gischkat, Diplomarbeit: Untersuchung zur Beeinflussung des chemischen Ätzverhaltens von LiNbO_3 durch Ionenbestrahlung, Jena, 2006.
- [120] B. Breeger, Dissertation: Untersuchung zur Defektbildung bei Ionenimplantation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ und GaAs AlAs Schichtsysteme im Temperaturbereich von 15 300 K, Jena, 2000.
- [121] A. Strecker, U. Salzberger, J. Mayer, Prakt. Metallogr. 30 (1993) 482.
- [122] The CoatMaster tool is available through 3D-Micromac AG of Chemnitz, Germany (www.3d-micromac.com).
- [123] T. Höche, J.W. Gerlach, T. Petsch, Ultramicroscopy 106 (2006) 981
- [124] A. Kling, M.F. da Silva, J.C. Soares, P.F.P. Fichtner, L. Amaral, F. Zawislak, Nul. Instr. and Meth. B 175-177 (2001) 394.

-
- [125] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 141 (1998) 347.
- [126] S. J. Zinkle, V. A. Skuratov, D. T. Hoelzer, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 191 (2002) 758.
- [127] C.S. Schnohr, E. Wendler, K. Gärtner, W. Wesch, J. Appl. Phys. 99 (2006) 123511.
- [128] C.S. Schnohr, Diploma thesis (English): Ion-beam induced effects in α -Al₂O₃ of different orientations at 15 K, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, 2005.
- [129] T. Steinbach, F. Schrempel, Th. Gischkat, W. Wesch, Phys. Rev. B 78 (2008) 184106.
- [130] T. Steinbach, Diplomarbeit, Jena, 2008.
- [131] H. Hartung, E.-B. Kley, A. Tünnermann, Th. Gischkat, F. Schrempel, W. Wesch, Opt. Lett. 33 (20) (2008) 2320.
- [132] H. Hartung, Dissertation, Jena (noch nicht eingereicht).
- [133] A. Meldrum, L.A. Boatner, W.J. Weber, R.C. Ewing, J. Nucl. Mater. 300 (2002) 242.

Anhang A

Ausheilung von Defekten durch die RBS-Messung

A.1 Experimentelles Vorgehen

Es ist bekannt, daß der elektronische Energieeintrag der He-Meßionen während der RBS-Messung eine erhöhte Defektmobilität und somit eine Ausheilung bewirken kann [125,126]. Als Folge nimmt mit zunehmender Meßladung die Rückstreuerausbeute innerhalb des geschädigten Bereiches deutlich ab. Diese Ausheilung kommt besonders bei tiefen Temperaturen wie bei den 15 K in-situ Experimenten zum Tragen. Zur Untersuchung dieses Effektes in Abhängigkeit von der Ionenmasse und -art wurde z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H-, 50 keV Li, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen bei 15 K bestrahlt.

Die RBS-Spektren wurden bei 15 K direkt nach der Bestrahlung in fünf Teilspektren gemessen. Das RBS-Gesamtspektrum für eine Fluenz ergibt sich demnach aus der Summe der fünf Teilspektren. Die He-Meßladung der jeweiligen Teilspektren betrug 0.65 μC . In Abb.A.1 sind die einzelnen gemessenen Teilspektren für die Bestrahlung mit 30 keV H-Ionen und eine Fluenz von $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dargestellt.

Als Maß für die Konzentration der produzierten Defekte wurde die Differenz der Minimalausbeuten $\Delta\chi_{min}$ verwendet. Aufgrund der geringen Meßladung weisen die Teilspektren eine schlechte Statistik in der Rückstreuerausbeute auf. Um für die Auswertung eine bessere Statistik zu erhalten, wurden die $\Delta\chi_{min}$ über dem gesamten Schädenpeak bestimmt (Integration von Kanal 480 bis Kanal 340). Dies geschah für die Gesamtspektren sowie für die Teilspektren. In Abb.A.2 sind die $\Delta\chi_{min}$ der Teilspektren für die Fluenz von $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ über der Nummer der Messung aufgetragen. Für die erste Messung ist $\Delta\chi_{min} = 0.47$ und nimmt mit zunehmender Messung bis auf 0.42 für das fünfte Teilspektrum ab. Dieser Effekt wurde für alle bestrahlten Fluenzen beobachtet und kann einer RBS-induzierten Ausheilung zugeschrieben werden, da eine

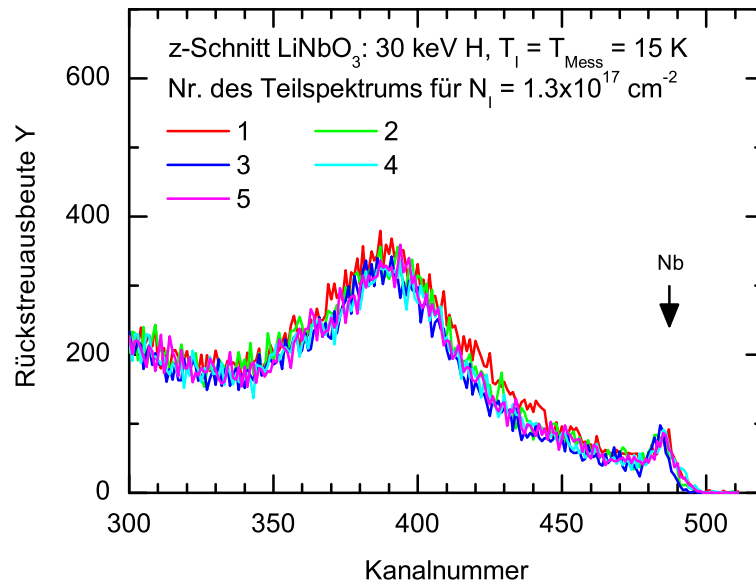


Abb. A.1: Die gemessenen Teilspektren nach der Bestrahlung mit $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ H-Ionen .

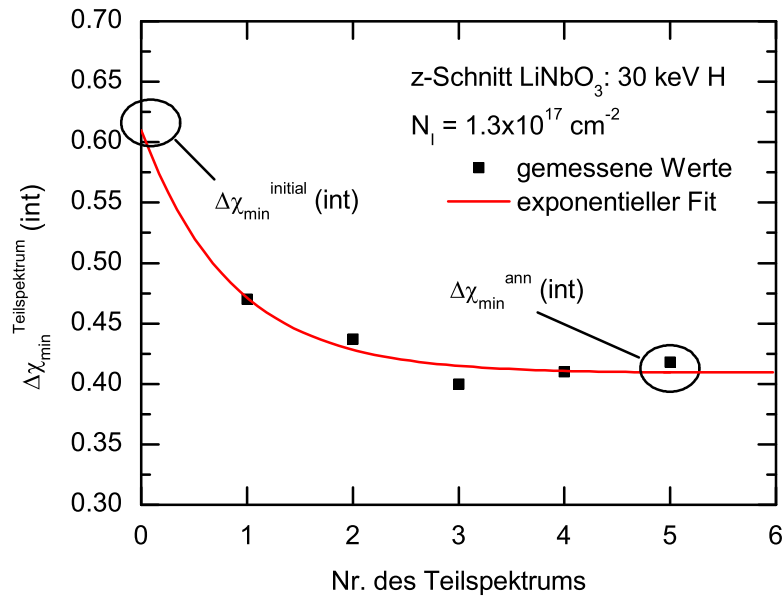


Abb. A.2: Die über den Schdenpeak berechneten $\Delta\chi_{\min}$ nach der Bestrahlung mit $1.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ H-Ionen.

thermische Ausheilung bei 15 K weitestgehend ausgeschlossen werden kann. Die Ausheilung ist demnach eine Folge des elektronischen Energieeintrags der He-Meßionen. Der Energieeintrag führt zu einer erhöhten Defektmobilität, die eine verstärkte Defektrekombination zur Folge hat [127, 128]. Der exponentielle Abfall der Minimalausbeute wurde mit folgender Exponentialfunktion angefittet:

$$y = y_{\text{sat}} + (y_{\text{in}} - y_{\text{sat}}) \exp(-N/t), \quad (\text{A.1})$$

wobei die Variable N die Nummer des gemessenen Spektrums repräsentiert.

Aus den Fitparametern wurde der Wert berechnet werden, welcher ohne Ausheilung gemessen werden würde ($\Delta\chi_{min}^{initial}$) sowie jener Wert des $\Delta\chi_{min}$, welcher letztendlich nach der vollständigen Messung der fünf Teilspektren zurückbleibt ($\Delta\chi_{min}^{anneal}$):

$$\Delta\chi_{min}^{initial} = y_{sat} + \frac{y_{in} - y_{sat}}{t(\exp(1/t) - 1)} \quad (A.2)$$

$$\Delta\chi_{min}^{anneal} = y_{sat} + \frac{y_{in} - y_{sat}}{t(\exp(1/t) - 1)} \exp(-5/t), \quad (A.3)$$

(für genauere Details zur Auswertung siehe [128]). Die Berechnung des relativ ausgeheilten Anteils δ^{anneal} erfolgte nach der Gleichung:

$$\delta^{anneal} = \frac{\Delta\chi_{min}^{initial} - \Delta\chi_{min}^{anneal}}{\Delta\chi_{min}^{initial}}. \quad (A.4)$$

In Abb.A.3 ist der relativ ausgeheilte Anteil δ^{anneal} über $\Delta\chi_{min}^{initial}$ für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H-Ionen bei 15 K aufgetragen. Der Effekt der Ausheilung beträgt zu Beginn der Defektformierung nahezu 100% und nimmt dann linear mit zunehmendem $\Delta\chi_{min}^{initial}$ ab. Für $\Delta\chi_{min}^{initial} > 0.15$ wird der lineare Abfall des relativ ausgeheilten Anteils deutlich kleiner. Die Verringerung von δ^{anneal} mit zunehmenden $\Delta\chi_{min}^{initial}$ deutet auf die Formierung stabilerer Defekte hin. Diese heilen weniger stark unter dem RBS-Meßstrahl aus. Für ein $\Delta\chi_{min}^{initial} > 0.8$ ist nahezu keine Ausheilung mehr meßbar.

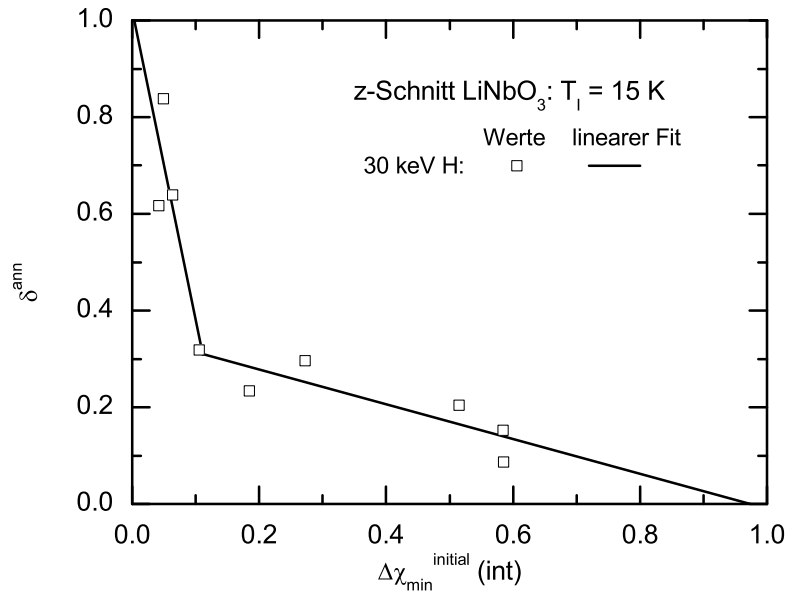


Abb. A.3: Relativ ausgeheilte Anteil δ^{anneal} als Funktion Schädigung $\Delta\chi_{min}^{initial}$ für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H-Ionen.

A.2 Berechnungsprozedur

Aufgrund der RBS-induzierten Ausheilung spiegelt die gemessene Schädenbildungskurve bei 15 K für die Bestrahlung mit H-Ionen (Abschn.: 4.2.1) nicht die tatsächliche Entwicklung der Defektkonzentration mit der Fluenz wider. Folglich muß die experimentell gemessene Kurve korrigiert werden. Für die Berechnung der korrigierten Schädenbildungskurve, welche ohne Ausheileffekte zu erwarten wäre, wurde ein spezielles Simulationsprogramm verwendet [128].

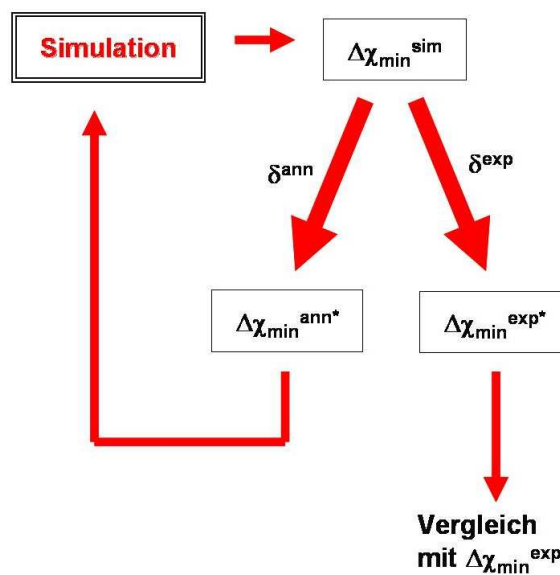


Abb. A.4: Simulationsprozedur zur Bestimmung der korrigierten Schädenkurve.

Wie in Abb.A.4 verdeutlicht, wird zunächst die Defektkonzentration $\Delta\chi_{\min}^{\text{sim}}$ für die erste Bestrahlungsfluenz entsprechend des Hecking-Modells mit beliebigen Anfangsparametern berechnet (vgl. Abschn.2.2.2). Zur Vereinfachung des Modells wurde der Parameter für die Clusterbildung Null gesetzt und somit eine Clusterbildung vernachlässigt. Die berechnete Defektkonzentration $\Delta\chi_{\min}^{\text{sim}}$ stellt den Ausgangswert $\Delta\chi_{\min}^{\text{initial}}$ dar (Abb.A.2) und wird anschließend entsprechend der relativen Ausheilung auf $\Delta\chi_{\min}^{\text{ann*}}$ herabgesetzt (Abb.A.3). Dieser Wert dient als Startwert für die Berechnung der Defektkonzentration für die “Bestrahlung“ mit der nächsten Ionenfluenz aus dem in-situ Experiment. Diese Prozedur wird dann schrittweise für alle Fluenzen fortgesetzt.

Als Resultat erhält man eine “Zackenkurve“, wobei jede Zacke für eine Messung und die entsprechende Ausheilung steht. Die komplette Simulation wird dann mehrmals wiederholt und die Parameter des Hecking-Modells werden so angepaßt, daß die berechneten experimentellen Werte $\Delta\chi_{\min}^{\text{exp*}}$ bestmöglich mit den experimentell gemessenen Defektkonzentrationen der Gesamtspektren $\Delta\chi_{\min}^{\text{exp}}$ übereinstimmen. Die Berechnung des relativen Anteils δ^{exp} für die Reduktion des Ausgangswertes $\Delta\chi_{\min}^{\text{initial}}$ auf den

experimentellen Wert $\Delta\chi_{min}^{exp}$ geschieht in analoger Weise wie zur Berechnung von δ^{anneal} mit folgender Gleichung:

$$\delta^{exp} = \frac{\Delta\chi_{min}^{initial} - \Delta\chi_{min}^{exp}}{\Delta\chi_{min}^{initial}}. \quad (A.5)$$

In Abb.A.5 sind die ‐Zackenkurve‐ sowie korrigierte Schädenbildungskurve, welche mittels der bestimmten Hecking-Parameter berechnet wurde, für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H-Ionen dargestellt. Für kleine Fluenzen ist die Abweichung zwischen der Schädenkurve mit Ausheilung und der korrigierten gering, aber mit steigender Fluenz und Anzahl der in-situ Messungen nimmt der Einfluß der Ausheilung dramatisch zu, und es kommt zu einer großen Abweichung zwischen beiden Kurven. Als Konsequenz ist auch die experimentell beobachtete Fluenz für die Amorphisierung kleiner und zeigt die Notwendigkeit dieser Korrektur.

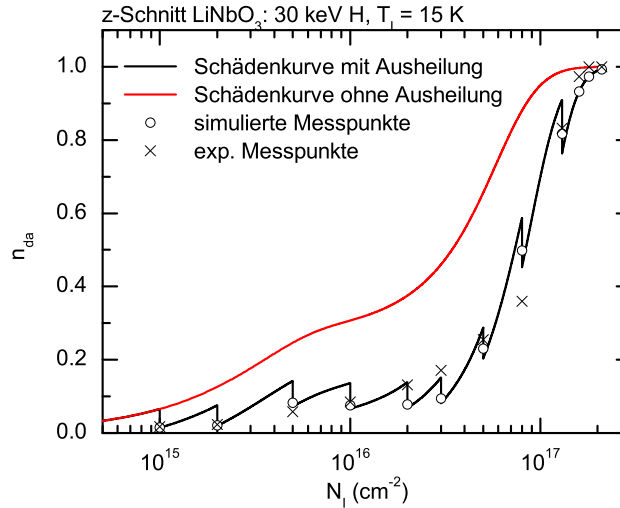


Abb. A.5: Korrigierte Schädenkurve und die Schädenkurve mit Ausheilung als Funktion der Fluenz für die Bestrahlung mit 30 keV H-Ionen. Zusätzlich mit eingezeichnet sind die gemessenen und simulierten experimentellen Punkte.

A.3 Abhängigkeit der Ausheilung von der Ionenart

Die gemessenen Spektren für die Bestrahlung mit 50 keV Li-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen wurden mit der gleichen Vorgehensweise wie bei der H-Bestrahlung ausgewertet. Abb.A.6 zeigt den relativen ausgeheilten Anteil δ^{anneal} aufgetragen über $\Delta\chi_{min}^{initial}$ für die Bestrahlung mit H-, Li-, O- und Ar-Ionen. Die Abhängigkeit des relativ ausgeheilten Anteils von $\Delta\chi_{min}^{initial}$ läßt sich in zwei Bereiche einteilen und in jedem dieser Bereiche mit einer linearen Funktion:

$$\delta^{anneal} = m \cdot \Delta\chi_{min}^{initial} + n, \quad (A.6)$$

beschreiben. In Bereich I ($\Delta\chi_{min}^{initial} \lesssim 0.3$) ist die Ausheilung für O und Ar konstant, wohingegen für die Bestrahlung mit H- und Li-Ionen zunächst anfänglich eine deutlich größere Ausheilung vorhanden ist, welche mit zunehmendem $\Delta\chi_{min}^{initial}$ abnimmt. In Bereich II ($\Delta\chi_{min}^{initial} \gtrsim 0.3$) nimmt der relativ ausgeheilte Anteil für alle Ionensorten linear ab. Für große Ausgangsschädigungen ($\Delta\chi_{min}^{initial} \approx 0.8$) sind die entstandenen Defekte stabil und der elektronische Energieeintrag der He-Ionen hat keinen messbaren Einfluß mehr auf die Defektkonzentration.

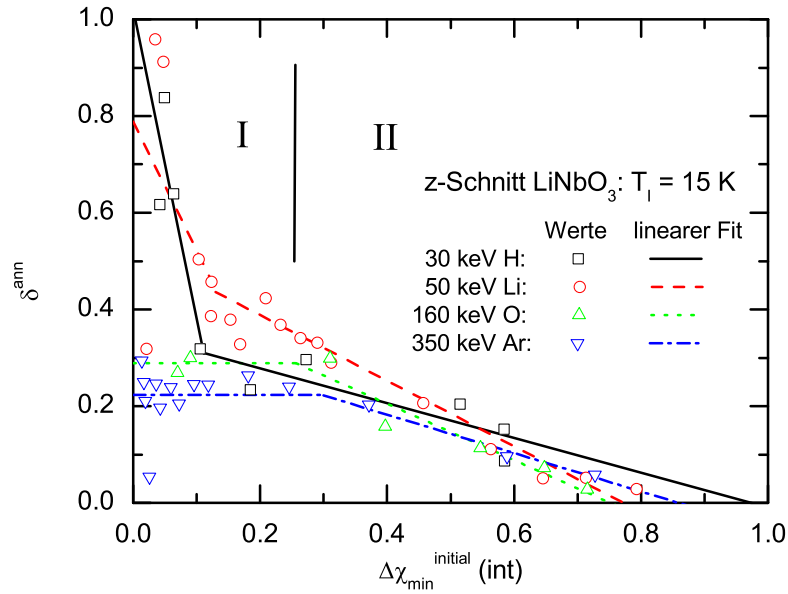


Abb. A.6: Relativ ausgeheilte Anteil δ^{anneal} als Funktion Schädigung $\Delta\chi_{min}^{initial}$ für die Bestrahlung z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H, 50 keV Li, 160 keV O und 350 keV Ar.

Ion	m_{anneal}^I	n_{anneal}^I	m_{anneal}^{II}	n_{anneal}^{II}
H	- 6.418	1.021	- 0.359	0.350
Li	- 2.660	0.788	- 0.678	0.524
O	0	0.289	- 0.583	0.438
Ar	0	0.223	- 0.398	0.342

Tab. A.1: Aufgelistet sind die Parameter der Geradengleichungen für den relativ ausgeheilten Anteil in Abb.A.6.

Die Unterschiede im Ausheilverhalten in Bereich I können eine Ursache in der unterschiedlichen Masse oder in der unterschiedlichen chemischen Wirkung der implantierten Ionen haben. Aus diesem Grunde wurde das Ausheilverhalten in Bereich I mit He-bestrahltem z-Schnitt LiNbO₃ untersucht. Es zeigte sich, daß sich He-bestrahltes z-Schnitt LiNbO₃ unter der induzierten Ausheilung ähnlich wie O und Ar bestrahltes Lithiumniobat verhält. He ist ein sehr leichtes Element, dessen Masse zwischen H und Li liegt, und zudem chemisch sehr inert ist. Daher kann eine Massenabhängigkeit der Ausheilung ausgeschlossen werden und das unterschiedliche Ausheilverhalten

im Bereich I ist auf die chemische Natur von H und Li zurückführen. Bei Wasserstoff handelt es sich um ein sehr bewegliches und reaktionsfreudiges Element innerhalb des Kristalls, welches zum Beispiel für den Protonenaustausch verwendet wird. Lithium ist ein Eigenatom des LiNbO_3 -Kristalls, wodurch die Implantation die Stöchiometrie und somit das Defektbildungs- und Ausheilverhalten stärker beeinflusst als im Falle des Eigenatoms Sauerstoff. Im Vergleich zu Sauerstoff sind die Li-Atome aufgrund ihrer geringen Größe zudem wesentlich beweglicher (Ionenradius Li: 78 pm, Ionenradius O: 132 pm; Werte von www.uniterra.de). Diese Eigenschaften von H und Li führen in Verbindung mit dem elektronischen Energieeintrag der He-Meßionen zu einer verstärkten Ausheilung im Gegensatz zur Implantation mit He-, O- und Ar-Ionen.

A.4 Korrigierte Schädenbildungskurven

Mit den bekannten Ausheilverhalten für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO_3 mit 30 keV H-, 50 keV Li-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen wurden entsprechend der beschriebenen Prozedur in Abschn.4.3.2 die korrigierten Schädenbildungskurven berechnet. In Abb.A.7 sind die korrigierten Schädenbildungskurven über der normierten Fluenz doppelt logarithmisch (Abb.A.7a) sowie halblogarithmisch (Abb.A.7b) aufgetragen.

Punktdefektproduktionsrate P_{PD}

Für kleine normierte Fluenzen ist der Kristall nur leicht geschädigt ($n_{da} < 0.03$, vgl. Abb.A.7a) und die Defektkonzentration n_{da} hängt linear von der Fluenz N_I ab. In diesem Bereich trifft jedes Ion näherungsweise auf ungeschädigtes Material, wodurch die Defektkonzentration nur durch die Punktdefektproduktionsrate P_{PD} bestimmt ist (vgl. Abschn.2.1.3). Modellhaft geht man davon aus, daß ein isolierter geschädigter Zylinder mit Querschnittsfläche A und dem Radius r erzeugt wird. Die Defektkonzentration, die ein Ion innerhalb des Zylinders erzeugt, ist $n_{ion}(A)$. Für die Punktdefektproduktionsrate P_{PD} gilt:

$$P_{PD} = \int n_{ion}(A) \cdot dA. \quad (\text{A.7})$$

Ist die Defektkonzentration innerhalb des Zylinders konstant, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$P_{PD} = n_{ion} \cdot A_{ion}. \quad (\text{A.8})$$

Unter der Annahme, daß der hier erzeugte Zylinder amorph ist ($n_{ion} = 1$), ist die Fläche und somit der Radius des Zylinders direkt durch die Punktdefektproduktionsrate gege-

ben. In Tab.A.2 sind die ermittelten Punktdefektproduktionsraten und die sich daraus ergebenden Radien der amorphen Zylinder für die Bestrahlung mit H-, Li-, O- und Ar-Ionen zusammengefaßt. Für die Bestrahlung mit H-Ionen ist P_{PD} und somit der Radius r am kleinsten. Mit größer werdender Masse nimmt die Punktdefektproduktionsrate zu und ist für die Bestrahlung mit Ar-Ionen am größten. Ein Vergleich der Radien mit der entsprechenden Gitterkonstante (hexagonal: $a_H = 5.1483 \text{ \AA}$, Abschn.2.2.2) zeigt, daß die berechneten Radien der angenommenen amorphen Zylinder wesentlich kleiner bzw. im Falle der Bestrahlung mit Ar-Ionen ($r \approx 3.34 \text{ \AA}$) von der gleichen Größenordnung wie die Gitterkonstante sind. Da ein amorphes Gebiet erst ab einer gewissen Größe als solches angesehen werden kann (Radius min. > einer Gitterkonstanten), ist demnach die Defektkonzentration innerhalb des Zylinders $n_{ion} < 1$. Eine genaue Aussage über n_{ion} läßt sich allerdings nur schwer treffen, da die Fluenz bekannt sein muß (Anzahl an Zylindern), ab der die gesamte Fläche mit Zylindern überdeckt ist. Hieraus erhält man die Querschnittsfläche eines einzelnen Zylinders und somit über Gl.A.8 die Defektkonzentration n_{ion} .

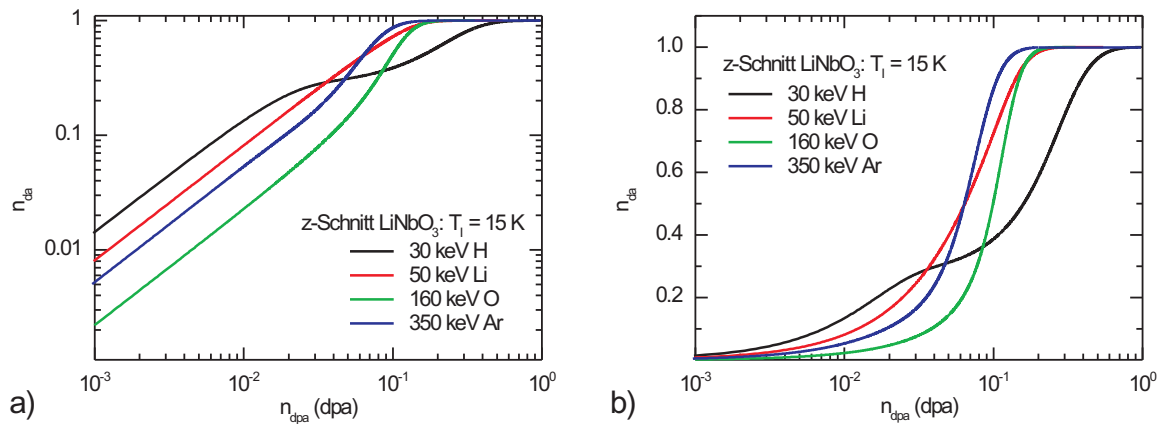


Abb. A.7: Korrigierte Schädenbildungskurven für die Bestrahlung von z-Schnitt LiNbO₃ mit 30 keV H-, 50 keV Li-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen bei 15 K in doppelt logarithmischer a) sowie halb-logarithmischer Darstellung.

Ion	Energie (keV)	$n_{dpa,amorph}^{exp}$ dpa	$n_{dpa,amorph}^{korr}$ dpa	P_{PD} (10^{-15} cm^2)	$r_{Zylinder}$ (\AA)
H	30	0.75	0.71	0.066	0.44
Li	50	0.46	0.23	0.662	1.45
O	160	0.26	0.21	0.612	1.40
Ar	350	0.18	0.17	3.500	3.34

Tab. A.2: Aufgelistet sind die Punktdefektproduktionsrate P_{PD} sowie der Radius des geschädigten Zylinders unter der Annahme, daß der Zylinder amorph ist ($n_{ion} = 1$). Weiterhin sind die nötigen normierten Fluenzen (experimentell und korrigiert) für eine Amorphisierung aufgetragen.

Im Falle der H-Bestrahlung läßt sich die Anzahl der Zylinder für eine vollständige Überdeckung aus dem Übergang vom linearen Teil der Kurve in das Plateau ermitteln.

Ab vollständiger Überdeckung setzt die Rekombination ein, die zu einem Plateau führt. Aus Abb.A.7a ergibt sich eine normierte Fluenz von ca. 0.02 dpa ($N_I = 4.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$) für den Übergang und somit eine Defektkonzentration von 0.28 innerhalb des Zylinders mit einem Radius von ca. 0.87 \AA . Daraus folgt, daß im Wesentlichen nur Punktdefekte erzeugt werden. Aufgrund des fehlenden Plateaus für die Bestrahlung mit Li-, O- und Ar-Ionen sind für diese Ionen keine Aussagen möglich.

Der chemische Einfluß der H- und Li-Ionen bewirkt für normierte Fluenzen kleiner 0.06 dpa, daß die Schädigung des Kristalls im Vergleich zu den O- und Ar-Ionen für die gleiche normierte Fluenz größer ist. Demnach erhöht die chemische Wirkung der implantierten Ionen (H, Li) die Punktdefektproduktionsrate.

Amorphisierungsfluenzen

In Tab.A.2 sind die unkorrigierten (direkt aus dem Experiment) und die aus den korrigierten Kurven gewonnenen normierten Amorphisierungsfluenzen ($n_{dpa,amorph}^{exp}$ und $n_{dpa,amorph}^{korr}$) für die Bestrahlung mit 30 keV H-, 50 keV Li-, 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen zusammengefaßt. Die für eine Amorphisierung notwendigen Ionenfluenzen sind für alle korrigierten Kurven im Vergleich zu den unkorrigierten Messungen kleiner. Es zeigt sich ebenfalls, daß für die Bestrahlung mit der kleinsten Ionenmasse (H-Ionen) die normierte Amorphisierungsfluenz am größten ist. Mit steigender Masse wird die normierte Amorphisierungsfluenz infolge der Verdichtung der Stoßkaskaden kleiner, so daß $n_{da,amorph}^{korr}$ für die im Experiment schwerste Ionensorte (Ar) am kleinsten ist. Der Unterschied in den normierten Amorphisierungsfluenzen ist für H-Ionen sowie für die schweren Ionen (O und Ar) gering. Im Gegensatz dazu ist für die Implantation mit Li-Ionen der Unterschied wesentlich größer. Als Folge ist die korrigierte normierte Amorphisierungsfluenz für Li nur unwesentlich kleiner.

Kontrollmessung

Zur Überprüfung der Korrekturen wurden z-Schnitt LiNbO₃ Proben mit Ar- und O-Ionen mit unterschiedlichen Fluenzen bei 15 K bestrahlt (im Folgenden als Kontrollmessung bezeichnet). Hierfür wurde in einem Schritt mit einer höheren Fluenz für eine größere Schädigung bestrahlt, für die vorher in mehreren Schritten implantiert wurde. Die anschließenden RBS-Messungen bei gleicher Temperatur wurden ebenfalls wieder in fünf Teilspektren gemessen und entsprechend ausgewertet. Die Spektren vor der Rückrechnung der Ausheilung lagen deutlich höher als die Defektkonzentrationen, welche sich bei der Implantation mit gleicher Fluenz, aber in vielen kleinen Schritten ergibt.

Abb.A.8 zeigt die Schädenbildungskurven für die Bestrahlung mit O- und Ar-Ionen

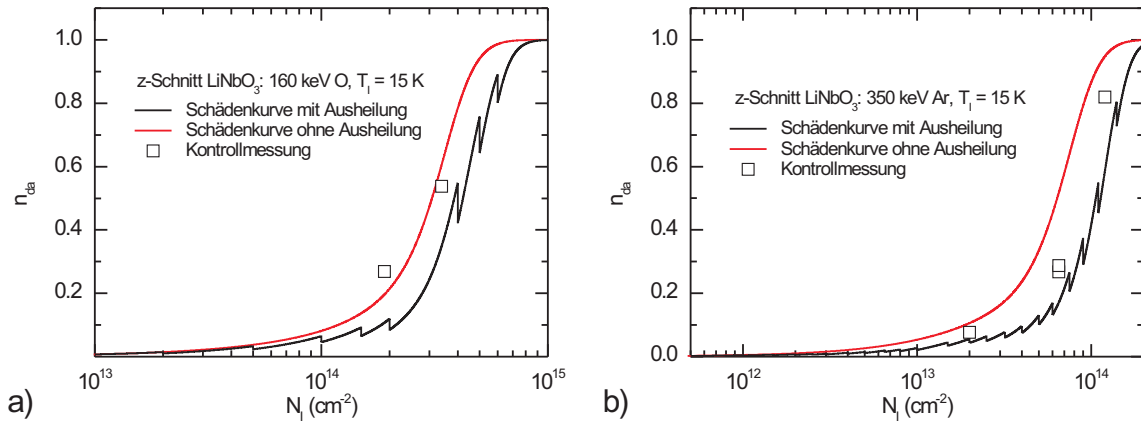


Abb. A.8: Vergleich der gemessenen $\Delta\chi_{min}$ für die in-situ Untersuchung mit der Kontrollmessung für die Bestrahlung mit 160 keV O- und 350 keV Ar-Ionen.

sowie die korrigierten Punkte der Nachmessung. Die Nachmessungen zeigen, daß die Korrekturen der Schädenbildungskurven notwendig sind. Im Falle der Nachmessung mit O-Ionen (Abb.A.8a) beschreibt die korrigierte Schädenkurve die Nachmessungen gut. Für die Nachmessung mit den Ar-Ionen (Abb.A.8b) liegen die nachgemessenen Punkte zwar höher als bei den Bestrahlungen in kleinen Schritten, jedoch ist die Defektkonzentration wesentlich kleiner als die durch die korrigierte Schädenbildungskurve vorher gesagte. Ein Grund hierfür ist, daß die Anzahl der Meßpunkte für in-situ Untersuchungen mit Ar-Ionen deutlich größer ist im Vergleich zu O-Ionen. So hat unter Umständen die Anzahl der Meßpunkte einen Einfluß auf die gemessene Ausheilung und Defektbildung. Eine weitere Ursache für die Abweichungen liegen zum einem in der schlechten Statistik und somit schwierigen Auswertung der Ausheilung aus den fünf Teilspektren. Diese starken Streuungen und Fehler werden dann bei der Bestimmung der ausgeheilten Anteile und der Berechnung der korrigierten Schädenkurve mitgenommen. Für eine bessere Statistik und eine genauere Bestimmung der Ausheilung sind Experimente mit einer größeren Anzahl von Meßpunkten notwendig.

Danksagung

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Wesch (IFK, FSU Jena) für die Möglichkeit zur Promotion und dem spannenden Thema.

Großer Dank gilt vor allem auch Dr. Frank Schrempel (IAP, FSU Jena, vormals IFK) und Dr. Ernst-Bernhard Kley (IAP, FSU Jena) für die Organisation des Projektes und tolle Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Bearbeitung des Themas.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Andreas Tünnermann und allen weiteren Mitarbeitern des Institutes für Angewandte Physik der FSU Jena.

Bedanken möchte ich mich besonders auch bei Dipl.-Phys. Holger Hartung (IAP, FSU Jena) für die produktive Zusammenarbeit beim Projekt, für die SEM-Aufnahmen, die Berechnung und Herstellung der Masken sowie die optischen Messungen.

Danken möchte ich auch dem ehemaligen Institutsdirektor Prof. Dr. Wolfgang Witthuhn sowie dem neuen Institutsdirektor Prof. Dr. Carsten Ronning des Institutes für Festkörperphysik der FSU Jena.

Für die TEM-Aufnahmen bedanke ich mich bei Dr. Thomas Höche (Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung e.V., Leipzig) ganz herzlich.

Für die AFM-Aufnahmen bedanke ich mich bei Dipl.-Phys. Jana Sommerfeld (IFK, FSU Jena) ebenfalls ganz herzlich.

Weiterhin möchte ich mich bei PD Dr. Elke Wendler, PD Dr. Konrad Gärtner, Dipl.-Phys. Tobias Steinbach, Peter Queitzsch und allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe *Ionenstrahlphysik* des Institutes für Festkörperphysik der FSU Jena für die wissenschaftlichen Anregungen und Diskussionen bedanken.

Zusätzlich bedanke ich mich bei den Mitarbeitern Carmen Voigt, Gerald Lenk, Ullrich Barth und Frank Jehn sowie bei allen weiteren Mitarbeitern vom Institut für

Festkörperphysik der FSU Jena.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen ehemaligen Kollegen Dr. André Hedler und Dipl.-Phys. Oliver Picht.

Den Geldgebern (Deutsche Forschungsgemeinschaft mit dem Projekt 1199/2-1 und dem Gottfried-Wilhelm Leibniz-Programm) sei für die finanzielle Unterstützung natürlich auch gedankt.

Zum Abschluß danke ich noch ganz herzlich meiner Familie, die mich ertragen und mich auf der Reise zu diesem Ziel unterstützt hat. Leider kann mein Vater († 2008) nicht mehr mit erleben, wie ich dieses Ziel erreiche.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen waren nicht an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für die Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 12. Februar 2010

.....

Thomas Gischkat

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Gischkat
Vorname	Thomas
Geburtsdatum	03. Oktober 1980
Geburtsort	Gera

Schul Ausbildung

1987–1991	Grundschule 4.POS „Karl-Liebknecht-Oberschule“ in Gera
1991–1999	Gymnasium „Friedrich-Schiller-Gymnasium“ in Gera
30.06.1999	Abitur, Prädikat „befriedigend“, Gesamtnote 2.8

Grundwehrdienst

10.1999–07.2000	Panzer Grenadierbataillon 352 in Mellrichstadt
-----------------	--

Studium

10.2000–02.2006	Physik-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena Diplomarbeit: „Untersuchung zur Beeinflussung des chemischen Ätzverhaltens von LiNbO_3 durch Ionenbestrahlung“
21.02.2006	Physik-Diplom, Prädikat „sehr gut“, Gesamtnote 1.5
seit 10.2006	Maschinenbau-Fernstudium an der Technischen Universität Dresden

Berufliche Tätigkeit

seit 03.2006	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Friedrich-Schiller-Universität Jena
--------------	--

Jena, den 12. Februar 2010

.....
Thomas Gischkat